

1900.

Nr. 1.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

BERGÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 1. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 306. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND ERHESCHENDE VON

M. PLANCK

HERAUSGEHEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.

(Ausgegeben am 18. Januar 1900.)

18. 38.

1



## In h a l t.

	Seite
1. O. Dörge. Eine Studie über Seifenblasen . . . . .	1
2. H. Wright. Die diffuse Reflexion des Lichtes an matten Oberflächen . . . . .	17
3. E. Aschkinass. Ueber anomale Dispersion im ultraroten Spectralgebiete . . . . .	42
4. M. Planck. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge . . . . .	69
5. A. Larsen. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leistungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Queckalber . . . . .	123
6. F. Kohlrausch. Ueber den stationären Temperaturszustand eines elektrisch geheizten Leiters . . . . .	132
7. A. Orgler. Zur Kenntnis des Funkenpotentiales in Gasen . . . . .	159
8. J. Koenigsberger. Ueber neuere Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	175
9. O. Liebknecht und A. P. Wills. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe . . . . .	178
10. H. du Bois und O. Liebknecht. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze seltener Erden . . . . .	189
11. H. du Bois. Halbring-Elektromagnet . . . . .	199
12. Lizzie R. Laird. Ueber den zeitlichen Verlauf der magnetischen Nachwirkung in Eisenscheiben . . . . .	207
13. E. Yamaguchi. Zur Kenntnis des thermomagnetischen Transversaleffektes im Wismut . . . . .	214

Manuscripte sind an die Adresse des Herausgebers, **Professor Dr. P. Drude, Leipzig, Marschnerstrasse 3**, zu senden.

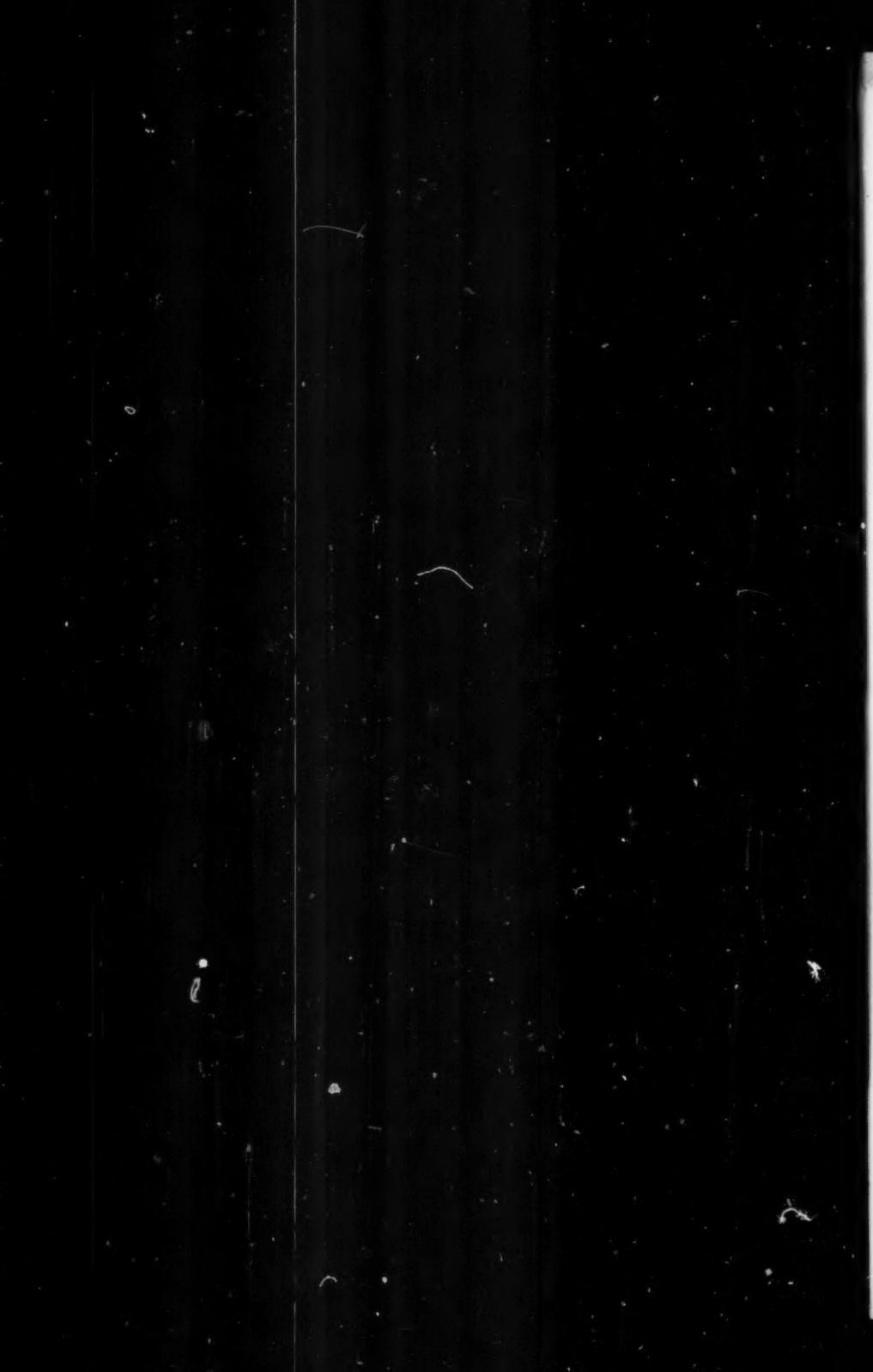
Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschriften der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

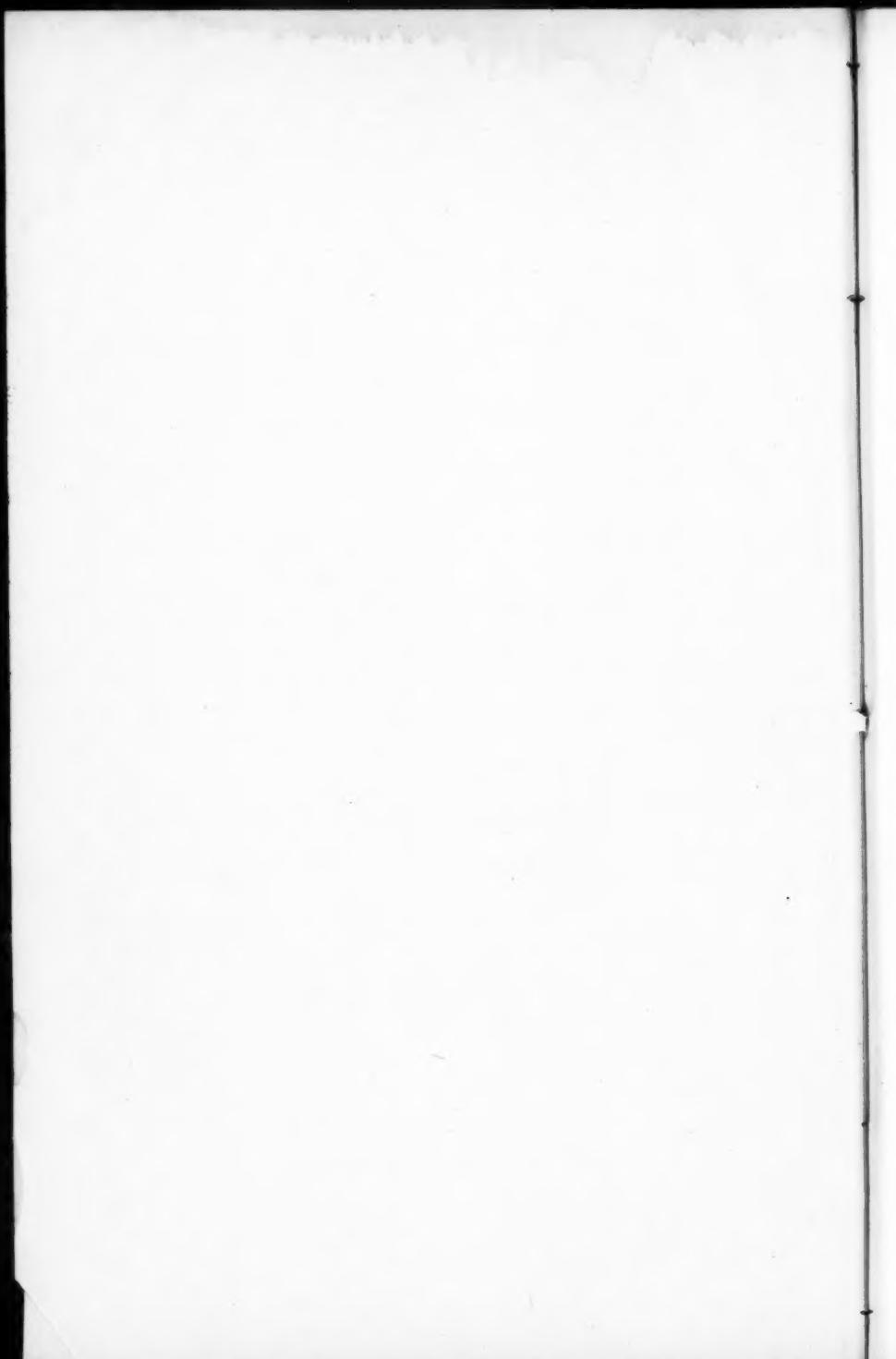
Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 1.



ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

21442

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

J. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. Poggendorff, G. UND E. WIEDEMANN

VIERTE FOLGE.

BAND 1.

DER GANZEN REIHE 306. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT DREI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

15 M.R.'01

## Inhalt.

## Vierte Folge. Band 1.

## Erstes Heft.

	Seite
1. O. Dörge. Eine Studie über Seifenblasen. . . . .	1
2. H. Wright. Die diffuse Reflexion des Lichtes an matten Oberflächen . . . . .	17
3. E. Aschkinass. Ueber anomale Dispersion im ultraroten Spectralgebiete . . . . .	42
4. M. Planck. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge . . . . .	69
5. A. Larsen. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber . . . . .	123
6. F. Kohlrausch. Ueber den stationären Temperaturzustand eines elektrisch geheizten Leiters . . . . .	132
7. A. Orgler. Zur Kenntnis des Funkenpotentiales in Gasen .	159
8. J. Koenigsberger. Ueber neuere Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	175
9. O. Liebknecht und A. P. Wills. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe . . . . .	178
10. H. du Bois und O. Liebknecht. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze seltener Erden . . . . .	189
11. H. du Bois. Halbring-Elektromagnet . . . . .	199
12. Lizzie R. Laird. Ueber den zeitlichen Verlauf der magnetischen Nachwirkung in Eisenscheiben . . . . .	207
13. E. Yamaguchi. Zur Kenntnis des thermomagnetischen Transversaleffektes im Wismut . . . . .	214

Ausgegeben am 16. Januar 1900.

## Zweites Heft.

	Seite
1. R. Reiff. Die Druckkräfte in der Hydrodynamik und die Hertz'sche Mechanik . . . . .	225
2. P. A. Thomas. Der longitudinale Elasticitätscoefficient eines Flusseisens bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen	232
3. Ch. Bohr. Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen $-67^{\circ}$ und $+45^{\circ}$ C. In- und Evasionscoefficient bei $0^{\circ}$ . . . . .	244
4. U. Behn. Ueber die specifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legirungen bei tiefen Temperaturen . . . . .	257
5. U. Behn. Ueber die Sublimationswärme der Kohlensäure und die Verdampfungswärme der Luft . . . . .	270
6. G. Tammann. Ueber adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze .	275
7. H. Pflaum. Ueber ein Vacuumelektroskop . . . . .	290
8. G. Schwalbe. Ueber die experimentelle Grundlage der Exner'schen Theorie der Luftelektricität . . . . .	294
9. H. Sieveking. Ueber Ausstrahlung statischer Elektricität aus Spitzen . . . . .	299
10. H. Diesselhorst. Ueber das Problem eines elektrisch erwärmteten Leiters . . . . .	312
11. C. Heinke. Ueber Wellenstroumerreger . . . . .	326
12. E. Hagen und H. Rubens. Das Reflexionsvermögen von Metallen und belegten Glasspiegeln . . . . .	352
13. W. Voigt. Ueber eine Dissymmetrie der Zeeman'schen normalen Triplets . . . . .	376
14. W. Voigt. Weiteres zur Theorie der magneto-optischen Wirkungen . . . . .	389
15. E. Riecke. Zur Kinetik der Serienschwingungen eines Linienspectrums . . . . .	399
16. E. Riecke. Lichtenberg'sche Figuren im Innern von Röntgenröhren . . . . .	414
17. J. Precht. Ueber das Verhalten der Leuchtschirme in Röntgenstrahlen . . . . .	420
18. J. Stark. Ueber den Einfluss der Erhitzung auf das elektrische Leuchten eines verdünnten Gases . . . . .	424
19. J. Stark. Ueber elektrostatische Wirkungen bei der Entladung der Elektricität in verdünnten Gasen . . . . .	430
20. P. Drude. Zur Geschichte der elektromagnetischen Dispersionsgleichungen . . . . .	437

Ausgegeben am 16. Februar 1900.

## Drittes Heft.

	Seite
1. C. Heinke. Ueber Wellenstromerreger. (Schluss von p. 351)	441
2. M. Cantor. Versuch über die Absorption des Lichtes in elektrisch leuchtenden Gasen . . . . .	462
3. H. Morris-Airey. Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geisslerröhren . . . . .	466
4. F. Richarz und W. Ziegler. Analyse oscillirender Flaschenentladungen vermittelst der Braun'schen Röhre . . . . .	468
5. K. Bürker. Ueber ein Dreipulvergemisch zur Darstellung elektrischer Staubfiguren . . . . .	474
6. H. T. Calvert. Die Dielektricitätskonstante des Wasserstoff-superoxyds . . . . .	483
7. P. Lenard. Ueber Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper . . . . .	486
8. J. E. Almy. Ueber die Funkenpotentiale in festen und tropfbarflüssigen Dielektricis . . . . .	508
9. L. Graetz. Ueber die Quincke'schen Rotationen im elektrischen Feld . . . . .	530
10. F. J. Micheli. Ueber den Einfluss von Oberflächenschichten auf das Kerr'sche magneto-optische Phänomen . . . . .	542
11. P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle . . . . .	566
12. A. v. Rzewuski. Ein elektrolytischer Unterbrecher für schwache Ströme . . . . .	614
13. W. Marek. Elektromotorische Kraft des Clark- und Weston-elements . . . . .	617
14. M. Planck. Bemerkungen zu einer Abhandlung über Thermodynamik des Hrn. K. Wesendonck . . . . .	621

Ausgegeben am 20. März 1900.

## Viertes Heft.

1. G. C. Schmidt. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen . . . . .	625
2. L. Graetz. Ueber mechanische Bewegungen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen . . . . .	648
3. R. v. Hirsch. Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen . . . . .	655
4. St. Meyer. Bestimmung einiger Magnetisirungszahlen . . . . .	664
5. St. Meyer. Ueber Atommagnetismus und Molecularmagnetismus	668
6. L. Boltzmann. Die Druckkräfte in der Hydrodynamik und die Hertz'sche Mechanik . . . . .	673

	Seite
7. W. Cady. Ueber die Energie der Kathodenstrahlen . . . . .	678
8. L. Arons. Ueber den elektrischen Lichtbogen zwischen Metall-elektroden in Stickstoff und Wasserstoff . . . . .	700
9. M. Planck. Entropie und Temperatur strahlender Wärme . .	719
10. P. Grützner. Ueber die elektrostatische und elektrolytische Aufzeichnung elektrischer Ströme . . . . .	738
11. O. Wiedeburg. Energetische Theorie der Thermoelektricität und Wärmeleitung von Metallen . . . . .	758
12. M. Eckardt. Bestimmung der Volumenänderung von Rubidium beim Schmelzen . . . . .	790

*Ausgegeben am 19. April 1900.*

### Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Thomas, Figg. 1 u. 2.  
 „ II. Behn.  
 „ III. Micheli, Figg. 1—4.

## ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 1.

1. *Eine Studie über Seifenblasen;*  
*von O. Dörge.<sup>1)</sup>*

## Erster Teil.

Das Wesen des Carnot'schen Kreisprocesses besteht bekanntlich darin, dass Wärme von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere übergeführt wird unter gleichzeitiger Leistung eines bestimmten Quantum's Arbeit. Dieses ist bei Innehaltung des Weges und der dabei in Betracht kommenden Temperaturen unabhängig von der arbeitenden Substanz, welche den Kreisprocess durchläuft. Der Weg selbst besteht aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten, die sich zu einer geschlossenen Curve aneinander reihen. — Ein ähnlicher Process lässt sich auf elektrischem Gebiete herstellen; nur tritt hier an Stelle der Wärme höherer und niedrigerer Temperatur elektrische Energie höherer und niedrigerer Spannung. Der durchlaufene Weg besteht aus Curven, die mit den Isothermen und Adiabaten in ihrem Wesen eine grosse Aehnlichkeit besitzen. Man denke sich eine Seifenblase, der man eine gewisse elektrische Ladung mitgetheilt hat. Infolge dessen werden auf alle Theile der Oberfläche normal zu dieser Zugkräfte wirken, die sich aus der ertheilten Ladung und der geometrischen Gestalt der Blase berechnen lassen und die bestrebt sind, die Fläche solange zu vergrössern, bis ihnen durch äussere Druckkräfte das Gegengewicht gehalten wird. Mit einer solchen Blase lässt sich nun folgender Kreisprocess ausführen:

I. Die Blase wird unendlich langsam ausgedehnt, während sie in Berührung mit einem Elektricitätsbehälter von grosser Capacität ist. Das Potential des Behälters sei positiv und

1) Nach der Rostocker Inaugural-Dissertation des Verfassers.

gleich  $V_1$ . Dieses wird während des Proesses wegen der grossen Capacität merklich constant bleiben.

II. Die Berührung wird aufgehoben und die Blase langsam weiter ausgedehnt, aber ohne Zufuhr elektrischer Energie, bis das Potential der Blase bis zu einem gewissen Werthe  $V_2$  gesunken ist.

III. Die Blase wird mit einem Elektricitätsbehälter sehr grosser Capacität vom Potential  $V_2$  in Berührung gebracht und comprimirt; und schliesslich wird

IV. diese Berührung wiederum aufgehoben, die Blase weiter comprimirt, bis der Anfangszustand wieder hergestellt ist.

Die Aehnlichkeit dieses Kreisprocesses mit dem Carnot'schen ist unverkennbar; die Curven in I. und III. entsprechen Isothermen, dort sind Wärmebehälter, hier Elektricitätsbehälter grosser Capacität; dort bleibt die Temperatur constant und wird Wärme zugeführt, hier bleibt das Potential constant unter Zuführung elektrischer Energie. Die Curven in II. und IV. entsprechen Adiabaten. Beim Carnot'schen Process wird keine Wärme, beim elektrischen Process keine elektrische Energie zugeführt, während die Ladung constant bleibt. Das Resultat ist in beiden Fällen sich ähnlich. In dem einen Falle ist Wärme von einer höheren auf eine niedrigere Temperatur gesunken, in dem anderen elektrische Energie von höherer Spannung auf niedrigere, während in beiden Fällen zugleich ein bestimmtes Quantum Arbeit gewonnen ist. In Bezug auf den arbeitenden Körper wollen wir einige vereinfachende Bedingungen treffen, und zwar soll:

1. der Ballon Kugelgestalt haben und ein Leiter sein, weil nur in diesem Falle der auf die Oberfläche wirkende Zug unabhängig von der Lage des Flächenstückes ist,

2. soll der Ballon keine Oberflächenspannung besitzen, und

3. soll kein Innendruck irgend eines Gases, sondern nur der elektrische Druck auf die Oberfläche wirken, dem durch einen Aussendruck das Gleichgewicht gehalten wird.

Welchen Einfluss diese Beschränkungen auf die praktische Ausführbarkeit des Proesses haben, darauf soll an späterer Stelle eingegangen werden. Die erste der Bedingungen findet ihre mathematische Formulirung darin, dass die Capacität

gleich dem Radius des Ballons gesetzt wird, während die beiden anderen besagen, dass die von den elektrischen Zugkräften geleistete Arbeit gleich der äusseren gewonnenen Arbeit ist.

Hat der Ballon die Ladung  $Q$ , das Potential  $V$ , den Radius oder die Kapazität  $r$ , so besteht offenbar die Relation:

$$(1) \quad Q = r \cdot V,$$

welche wir die Zustandsgleichung des Ballons nennen wollen. Diese Form ist indessen für unseren Zweck unbrauchbar, weil die geleistete Arbeit durch Integrale von der Form  $\int p dV$  dargestellt wird, wo  $p$  den Druck,  $V$  das Volumen des Ballons bezeichnen.

Die Feldstärke an der Oberfläche des Ballons ist:

$$K = \frac{Q}{r^2},$$

und der Zug auf die Flächeneinheit der Kugel:

$$(2) \quad p = \frac{1}{8\pi} K^2 = \frac{1}{8\pi} \frac{Q^2}{r^4},$$

falls das umgebende Medium die Dielektrizitätskonstante 1 besitzt. Das dazu gehörige Volumen ist:

$$(3) \quad v = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

folglich:

$$(4) \quad (8\pi p)^{\frac{3}{4}} \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = V^6.$$

Diese Form der Zustandsgleichung ist unserem Zweck entsprechend, denn sie giebt uns die den Prozessen I und III entsprechenden Curven, die den Isothermen entsprechen, falls wir darin  $V = V_1$  oder  $V_2$  setzen.

Weiter ergiebt sich aus (3) und (4)

$$(5) \quad Q^6 = \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^4 (8\pi p)^3,$$

die ebenfalls eine brauchbare Zustandsgleichung darstellt, da sie uns die Prozesse II und IV beschreibt, die den Adiabaten analog sind, wenn  $Q$  constant gesetzt wird.

Fig. 1 möge den Process, der den Gang  $a b c d a$  gehe, illustriren. Die auf die Zustände  $a, b, c, d$  bezüglichen Werte von  $p$  seien bezeichnet durch  $p_a, p_b, p_c, p_d$ , die entsprechenden Werte des Radius durch  $r_a, r_b, r_c, r_d$ .

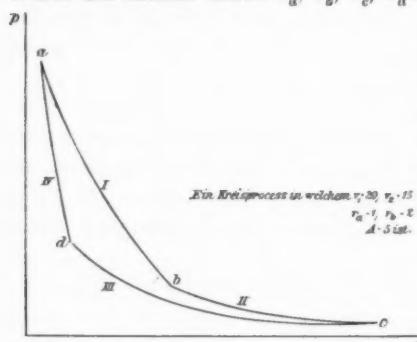


Fig. 1.

Wir betrachten so-  
dann den Process I, der  
durch die aus (4) fol-  
gende Gleichung

$$(4a) (8\pi p)^3 \left(\frac{3}{4}\pi\right)^2 = V_1^6$$

charakterisiert ist.

Auf diesem Wege  
wird die Arbeit

$$A_1 = \int_a^b p \cdot d v$$

geleistet.

$$(6) \quad A_1 = \frac{1}{2} (8\pi)^{-1/2} V_1^3 (p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2}).$$

Die elektrische Energie des Ballons war im Punkte  $a$

$$\sum_a = \frac{1}{2} Q_a V_1,$$

im Punkte  $b$  ist sie

$$\sum_b = \frac{1}{2} Q_b V_1,$$

falls  $Q_a$  und  $Q_b$  die Ladungen des Ballons in  $a$  und  $b$  bezeichnen. Daraus folgt für die Zunahme der Energie beim Process I

$$\sum_b - \sum_a = \frac{1}{2} V_1 (Q_b - Q_a).$$

Drücken wir hier  $Q_a$  und  $Q_b$  mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) durch  $V_1, p_a$  und  $p_b$  aus, so ergiebt sich:

$$(7) \quad Q_a^2 = \frac{V_1^4}{8\pi p_a}, \quad Q_b^2 = \frac{V_1^4}{8\pi p_b}$$

und schliesslich

$$(8) \quad \sum_b - \sum_a = \frac{1}{2} V_1^3 (8\pi)^{-1/2} (p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2}).$$

Durch Vergleichung der Formeln (6) und (8) ergiebt sich, dass  $A_1 = \sum_b - \sum_a$  ist, d. h. dass die vom Ballon geleistete Arbeit gleich seiner Energiezunahme ist, oder dass die dem Behälter mit dem Potential  $V_1$  entzogene Energie halb zur Arbeitsleistung, halb zur Erhöhung der elektrischen Energie des Ballons verwandt ist.

Im II. Process wird eine Arbeit

$$A_{II} = \int_{p_b}^{p_c} p \cdot d v$$

geleistet, wo  $p$  und  $v$  infolge der Relation (5) durch die Bedingung verknüpft sind:

$$Q_b^6 = \left(\frac{3}{4\pi} v\right)^4 (8\pi p)^3.$$

$$(9) \quad A_{II} = -\frac{1}{2} (8\pi)^{-1/2} V_1^3 p_b^{-3/4} (p_c^{1/4} - p_b^{1/4}),$$

Die Berechnung der Arbeit im III. Process ist der im ersten analog. Man erhält

$$(10) \quad A_{III} = \frac{1}{2} V_2^3 (8\pi)^{-1/2} (p_d^{-1/2} - p_c^{-1/2}).$$

Die Arbeit im IV. Process schliesslich beträgt

$$(12) \quad A_{IV} = -\frac{1}{2} (8\pi)^{-1/2} V_2^3 p_d^{-3/4} (p_a^{1/4} - p_d^{1/4}).$$

Betrachten wir jetzt das Resultat des Kreisprocesses. Laut der Definition von  $A_I$ ,  $A_{II}$ ,  $A_{III}$ ,  $A_{IV}$  haben wir die nach aussen hin geleistete Arbeit positiv, die von aussen am Ballon geleistete Arbeit negativ gerechnet. Die erstere beträgt

$$(13) \quad A_I + A_{II} = \frac{1}{2} (8\pi)^{-1/2} V_1^3 \{p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2} - (p_c^{1/4} - p_b^{1/4}) p_d^{-3/4}\},$$

die letztere beträgt

$$(14) \quad A_{III} + A_{IV} = \frac{1}{2} (8\pi)^{-1/2} V_2^3 \{p_d^{-1/2} - p_c^{-1/2} - (p_a^{1/4} - p_d^{1/4}) p_d^{-3/4}\}.$$

Gewonnen ist die Arbeit:

$$A = \sum_1^{IV} A_n.$$

Dieser Ausdruck nimmt eine einfache Gestalt an, wenn man bedenkt, dass  $c$  sowohl auf der Curve  $bc$  als auch auf der Curve  $cd$ , und  $d$  sowohl auf dem Zweig  $cd$  als auch auf dem Zweige  $da$  liegt. Daraus ergeben sich die Hülfsbeziehungen

$$(15) \quad \frac{V_1^4}{V_2^4} = \frac{p_b}{p_c} = \frac{p_a}{p_d}.$$

Eliminirt man nun aus

$$A = \sum_1^{IV} A_n$$

mit Hülfe von (15)  $p_a$  und  $p_b$ , so ergiebt sich nach einiger Rechnung

$$(16) \quad A = (8\pi)^{-1/2} (V_1 V_2^2 - V_2^3) (p_c^{-1/2} - p_d^{-1/2}),$$

ein Ausdruck, der positiv ist, weil  $p_c < p_d$ ,  $V_1 > V_2$  und  $V_1$  und  $V_2$  stets gleiches Vorzeichen haben müssen, wie bald gezeigt werden soll.

Wir hatten ferner für die aus der Quelle  $V_1$  entnommene elektrische Energie gefunden:

$$E_1 = (8\pi)^{-1/2} (p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2}) V_1^3,$$

woraus sich mit Hülfe der Gleichung

$$p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2} = V_1^{-2} V_2^2 (p_c^{-1/2} - p_d^{-1/2}),$$

die aus (15) folgt, für  $E_1$  die bequemere Form

$$(17) \quad E_1 = (8\pi)^{-1/2} V_1 V_2^2 (p_c^{-1/2} - p_d^{-1/2})$$

gewinnen lässt.

$E_1$  ist positiv gerechnet, wie aus  $p_c < p_d$  folgt.

Für die von der Quelle  $V_2$  abgegebene Energie folgt:

$$(18) \quad E_2 = (8\pi)^{-1/2} V_2^3 (p_d^{-1/2} - p_c^{-1/2}).$$

Dieser Ausdruck ist negativ. Der Behälter  $V_2$  hat also die Energie  $-E_2$  empfangen. Die Formel (18) können wir auch schreiben

$$(18a) \quad E_2 = -(8\pi)^{-1/2} (p_c^{-1/2} - p_d^{-1/2}) V_2^3$$

und wir wollen von jetzt ab das negative  $E_2$  in (18a) mit  $E_2$  bezeichnen, also jetzt setzen:

$$(18b) \quad E_2 = (8\pi)^{-1/2} (p_c^{-1/2} - p_d^{-1/2}) V_2^3.$$

Sodann folgt aus (17) und (18b)

$$(19) \quad \frac{E_1}{V_1} = \frac{E_2}{V_2}.$$

Ferner wollen wir setzen

$$(20) \quad \frac{E_1 - E_2}{E_1} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} = \zeta e.$$

Die bis hierher gewonnenen Resultate sollen jetzt discutirt und dazu in Parallele die Ergebnisse des Carnot'schen Kreisprozesses gestellt werden. In dem elektrischen Process, der in der Richtung  $a b c d a$  verlief, ist eine bestimmte Menge elektrischer Energie von einem höheren Potential auf ein niedrigeres gesunken und zugleich eine gewisse Menge Arbeit gewonnen. Würden wir den Process rückwärts, d. h. in der Richtung  $a d c b a$  laufen lassen, so würde ein Quantum elektri-

scher Energie von einem niedrigerem Potential auf ein höheres unter gleichzeitigem Aufwand eines bestimmten Quantums Arbeit gehoben. In dem Carnot'schen Kreisprocess sinkt Wärme von höherer auf niedrigere Temperatur, zugleich wird ein bestimmtes Quantum als äussere Arbeit nutzbar gemacht. In dem dazu inversen Process dagegen wird Wärme von niedrigerer Temperatur auf eine höhere gehoben, gleichzeitig aber von aussen Arbeit in den Process hineingesteckt.

Wenden wir uns nun zu der Formel (19), so ist deren Analogon in der Wärmetheorie

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} = \frac{Q_2}{\vartheta_2},$$

wenn  $Q_1$  die der Quelle mit der Temperatur  $\vartheta_1$ ,  $Q_2$  die der Quelle mit der Temperatur  $\vartheta_2$  entnommene Wärmemenge ist.

Aehnlich der Formel (20) ist

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1} = \zeta w.$$

$\zeta w$  ist der sogenannte ökonomische Coefficient, der uns angiebt, welcher Bruchteil der aufgenommenen Wärmemenge  $Q_1$  als Arbeit hat nutzbar gemacht werden können. Der Maximalwerth von  $\zeta w$  ist 1; er tritt in dem idealen Falle ein, dass  $\vartheta_2$  die Temperatur des absoluten Nullpunktes ist. Der vorliegende Fall aus der Elektricität weist ebenfalls einen ökonomischen Coefficienten auf, der durch

$$\zeta_e = \frac{E_1 - E_2}{E_1} = \frac{V_1 - V_2}{V_1}$$

definiert ist und angiebt, welcher Teil der dem oberen Behälter  $V_1$  entnommenen Energie  $E_1$  beim betrachteten Process in Form von äusserer Arbeit nutzbar gemacht ist. Der grösste Werth von  $\zeta e$  ist auch hier 1 und wird dann erreicht, wenn  $V_2 = 0$  ist, ein Fall, der nicht realisirbar ist, da er bedeuten würde  $r = \infty$ . Dass  $V_2 < 0$  wäre und dadurch  $\zeta e > 1$  würde, ist unmöglich; denn in  $b$  ist das Potential positiv, die Ladung des Ballons also ebenfalls positiv. Auf dem Wege  $bc$  wird keine Elektricität zugeführt, folglich kann das Potential des Ballons nicht das Zeichen wechseln.

Construiren wir in der Wärmetheorie einen beliebigen reversiblen Kreisprocess, so lässt sich dieser nach Clausius zerlegen in Isothermen und Adiabaten und es ist  $\int dQ/\vartheta = 0$ .

Ebenso kann man einen beliebigen reversiblen Kreisprocess für den Ballon in Curen  $V = \text{const.}$  und  $Q = \text{const.}$  zerlegen und es folgt  $\int dE/V = 0$ , ein Resultat, dass auch ohne weiteres aus dem elektrischen Grundprinzip folgt, dass Elektricität unerschaffbar und unzerstörbar ist.

$2 \int dE/V$  bedeutet nämlich die an den Körper abgebene Elektricitätsmenge, diese aber muss beim Kreisprocess Null sein.

Zum Schluss dieser Untersuchung noch eine Bemerkung über den Transport elektrischer Energie. Clausius hat bekanntlich den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Fassung gegeben: „Wärme geht nicht von selbst von einer tieferen Temperatur auf eine höhere über.“

Bedienen wir uns der Bezeichnungsweise von C. Neumann, so können wir dem Satze die Form geben: „Ein Process vom Gesamteffect  $\Theta_1 \uparrow^q \Theta_2 \uparrow^{-q}$  ist unmöglich.“

Hier sind  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  grosse Wärmebehälter von den Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$ ,  $\vartheta_1 > \vartheta_2$ ,  $q$  ist eine Wärmemenge, die von  $\Theta_1$  auf  $\Theta_2$  befördert gedacht wird. Setzen wir statt  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  zwei Quellen  $\sum_1$  und  $\sum_2$  elektrischer Energie von grosser Capacität und den Potentialen  $V_1$  und  $V_2$ , wo  $V_1 > V_2$  und  $E$  ein Quantum elektrischer Energie ist, so ist hier weder der Process vom Gesamteffect

$\sum_1 \uparrow^E \sum_2 \uparrow^{-E}$   
noch der Process:

$\sum_2 \uparrow^{-E} \sum_1 \uparrow^E$

möglich, und zwar folgt dies wieder aus der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elektricität. Es muss nach diesem Prinzip in beiden Processen nämlich

$$2 \frac{E}{V_1} - 2 \frac{E}{V_2} = 0$$

sein, was nur erfüllt ist, falls  $V_1 = V_2$  ist. In Worten: Ein Process, bei dem nur elektrische Energie von einem Behälter auf einen anderen übertragen wird, ist nur möglich, wenn die Potentiale beider Quellen gleich sind. Bei der Wärme dagegen ist der dem ersten Process entsprechende unmöglich, während das Analogon zum zweiten Process der natürliche Vorgang ist.

## Zweiter Teil.

Am Anfang des ersten Teiles waren in Bezug auf den Kreisprocess einige beschränkende Annahmen gemacht, um den Fall möglichst einfach zu gestalten. Von diesen Bedingungen wollen wir jetzt nur noch die erste beibehalten. Die beiden anderen dagegen wollen wir fallen lassen und untersuchen, ob dadurch die etwaige praktische Ausführbarkeit des Processes beeinflusst wird. Hierzu denken wir uns einen einfachen Apparat. In Fig. 2 sei *A* die Seifenblase an der engen Oeffnung eines Glasrohres, *B* ein Metallstab mit Kugel, wodurch die Verbindung der Blase mit den Elektricitätsbehältern vermittelt wird, *C* ein dichtschliessender Stempel, den man mit Gewichtsstücken belastet. Ausserhalb des Apparates sei Atmosphärendruck.

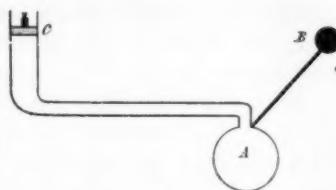


Fig. 2.

Die Menge der im Rohr und in der Blase eingeschlossenen Luft bleibt bei dem Process constant. Die Veränderungen, die mit derselben vorgenommen werden, seien isotherm. Auf die Luft im Apparat wirkt nun ein Druck, der sich zusammensetzt aus

1. dem Spannungsdruck *a* der Blase,
2. dem Atmosphärendruck *b*,
3. dem elektrischen Oberflächendruck *c*.

Führt man den betreffenden Kreisprocess aus, so ist das Resultat das folgende:

1. die eingeschlossene Luft hat gleichen Druck und gleiches Volumen wie am Anfang;
2. die während des ganzen Processes von aussen zugeführte Wärme ist Null, da die Luft sich stets auf derselben Isotherme bewegt;
3. die vom Spannungsdruck geleistete Gesamtarbeit ist Null, weil die Beziehung zwischen Spannungsdruck und Volumen während des Processes dieselbe bleibt und derselbe Weg zweimal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen wird;

4. dasselbe gilt von der von dem Atmosphärendruck geleisteten Arbeit;

5. nur die von den elektrischen Druckkräften geleistete Arbeit ist von Null verschieden, da hier der Hinweg ein anderer als der Rückweg ist. Die geleistete Arbeit wird geometrisch durch die vom Wege umschlossene Fläche repräsentiert. Sie ist den elektrischen Energiequellen entnommen und wird am Stempel  $C$  gewonnen, wie man leicht findet, falls man berücksichtigt, dass die von der eingeschlossenen Luft geleistete Arbeit Null ist. Diese letztere setzt sich aus der am Stempel und an der Oberfläche der Blase geleisteten Arbeit zusammen. Es ist daher:

$$\int p (d v_1 + d v_2) = 0,$$

wo wir unter  $d v_1$  die durch das Heben oder das Sinken des Stempels, unter  $d v_2$  die durch die Ausdehnung der Blase entstandene Volumenänderung verstehen. Ferner ist:

$$p = a + b - c,$$

folglich:

$$\int p \cdot d v_1 + \int (a + b) d v_2 - \int c d v_2 = 0.$$

Nun ist bewiesen, dass

$$\int (a + b) d v_2 = 0,$$

mithin ist:

$$\int p \cdot d v_1 = \int c d v_2.$$

Am Schluss des Processes wird also ein Gewicht sich auf höherem Niveau befinden wie am Anfang desselben. — Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei grösserer Belastung des Stempels die Blase sich nicht etwa ausdehnt, sondern zusammzieht.

Einen Begriff von den Grössenverhältnissen bei einem derartigen Process sollen einige Zahlenbeispiele geben. Zu Grunde gelegt ist bei allen Angaben das C.G.S.-System. Wir wollen den Arbeitswert von zwei Kreisprocessen ermitteln und

betrachten als gegebene Grössen  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $r_a$  und  $r_b$ . Die zu gewinnende Arbeit ist nach (15) und (16) Teil I:

$$A = (8\pi)^{-1/2} (V_1^3 - V_2^3) (p_b^{-1/2} - p_a^{-1/2}).$$

Es ist aber allgemein

$$p = \frac{1}{8\pi} \frac{V^2}{r^4},$$

also

$$A = \frac{V_1}{8\pi} (V_1 - V_2) (r_b - r_a).$$

Diese nebst den beiden anderen leicht ableitbaren Formeln

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{r_d}{r_e} = \frac{r_c}{r_b}$$

gestatten, die gewünschten Grössen bequem zu berechnen.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate.

	$V_1$	$V_2$	$\frac{r_a}{p_a}$	$\frac{r_b}{p_b}$	$A$
I. Process	80	40	2	3	172
			63,7	28	
II. Process	30	10	1	3	47,8
			120	18,3	

Die Ausdehnung, die eine Seifenblase bei der Verbindung mit einem Elektricitätsbehälter vom Potential  $V$  erfährt, ist äusserst gering. Bezeichnet man den Radius der Blase vor der Ladung mit  $r$ , den äusseren Druck mit  $a$ , den inneren mit  $p_1$ , die Spannung mit  $T$ , so ist vor der Ladung

$$p_1 = a + \frac{4T}{r}.$$

Nach der Ladung ist, wenn  $p_2$  der innere Druck,  $x$  der Radius ist,

$$p_2 + \frac{1}{8\pi} \frac{V^2}{x^4} = w + \frac{4T}{x},$$

ferner ist

$$p_1 \frac{4}{3} \pi r^2 = p_2 \frac{4}{3} \pi x^3,$$

sodass schliesslich folgt

$$x^3 + \frac{4T}{a} x^3 - \frac{V^2}{8\pi a} x - \frac{r^3}{a} \left( a + \frac{4T}{r} \right) = 0.$$

Die Untersuchung dieser Gleichung ergiebt, dass  $x$  nur dann von  $r$  sehr abweicht, wenn  $a$  und  $T$  klein,  $V$  gross ist.

Bei

$$V = 30 \text{ ESE}, \quad T = 0,045 \cdot 981 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}},$$

 $r = 3 \text{ cm}, \quad a = 760 \text{ mm Quecksilberdruck}$ 
ist die Vergrösserung von  $r$ 

$$\delta = 0,0001 \text{ cm},$$

bei  $a = 0$ 

$$\delta_0 = 0,026 \text{ cm}.$$

Eine experimentelle Durchführung des Kreisprocesses war mir leider nicht möglich. Ich beschränkte mich deshalb bei meinen Versuchen schliesslich darauf, die Druckänderungen nachzuweisen, die durch die elektrische Ladung einer Seifenblase im Inneren derselben entstehen. Dazu bediente ich mich einer Vorrichtung, die, wie ich später erfuhr, dem v. Hefner-Alteneck'schen Variometer ähnlich ist.<sup>1)</sup> Ich will zunächst die Theorie der Methode entwickeln.

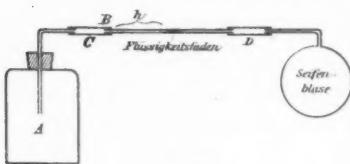


Fig. 3.

Es sei  $A$  eine Flasche mit eingesetztem Glasrohr (vgl. Fig. 3), mit dem eine Capillare verbunden ist, an welche wiederum ein Glasrohr anschliesst, das die Seifenblase trägt. Beide Räume, der des Ballons  $A$  und der Seifenblase sind durch einen Flüssigkeitsfaden gegeneinander abgesperrt. Wird die Blase geladen, so tritt innerhalb derselben eine Druckänderung ein, und infolge dessen eine Verschiebung des Fadens, bis der Druck in beiden Räumen wieder derselbe ist.

Um die Empfindlichkeit des Apparates zu prüfen, nehmen wir an, dass vor der Ladung der Druck  $p$ , nach der Ladung der Druck  $p + a$  herrscht. Die dadurch hervorgerufene Verrückung  $x$  des Fadens ist zu berechnen. Ist  $v$  das Volumen von  $A$  und des Rohres bis  $B$ ,  $h$  die Entfernung des Fadens von  $B$ ,  $r$  der Radius der Capillare, so ist am Anfange des Versuches

$$p(v + \pi r^2 h) = c,$$

wo  $c$  eine Constante ist, am Ende

$$(p + a)(v + \pi r^2 h - \pi r^2 x) = c,$$

1) Verhandl. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin p. 88. 1895; p. 33. 1898.

falls wir so lange warten, bis sich etwaige Temperaturänderungen ausgeglichen haben und wir also berechtigt sind, den Vorgang als isotherm zu betrachten.

Daraus folgt

$$p(v + \pi r^2 h) = (p + a)(v + \pi r^2 h - \pi r^2 x),$$

$$x = \frac{a(v + \pi r^2 h)}{\pi r^2(p + a)},$$

$x$  wird also um so grösser, je grösser  $v$  und je kleiner  $r$  ist.

Nehmen wir z. B.

$$v + \pi r^2 h = 2000 \text{ cm}^3; \quad p = 10^6 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2},$$

also etwa 1 Atm.,  $r = 0,05$  cm, so wird die Verrückung bei  $a = 1$  Dyn/cm<sup>2</sup>:  $x' = 0,25$  cm.

Der Apparat, der im wesentlichen in Fig. 3 skizzirt ist, war derartig eingerichtet, dass ein Dreieghahn die Verbindung einerseits zwischen Seifenblase, Capillare und Ballon, andererseits zwischen Seifenblase und dem Schlauch zum Anblasen ermöglichte.

Die Blase hing an einer Metallhalbkugel, in deren Kuppe ein feines Metallrohr endigte. Diese Kugel wurde isolirt von einer grösseren Metallhalbkugel umschlossen, sodass die Schnittflächen beider Kugeln in einer Ebene lagen. Die äussere Schutzkugel konnte durch Unterschieben einer zweiten Halbkugel zur Vollkugel ergänzt werden. Diese Anordnung ist zum Teil einer Arbeit von Waitz<sup>1)</sup> entnommen.

Wegen der hohen Empfindlichkeit des Apparates gegen Wärmewirkungen und Erschütterungen wurden die Messungen im Keller und zwar in späten Abendstunden ausgeführt. Der Ballon  $A$  stand in einem Wasserbade. Als Sperrfaden diente Alkohol. Die Wände der Capillare waren natürlich von derselben Flüssigkeit benetzt, damit die Länge des Fadens während eines Versuches merklich constant blieb. Um den Apparat zu prüfen, wurden einige Folgerungen aus der Theorie desselben zu bestätigen versucht.

Aus der Formel für die Verschiebung des Fadens ergibt sich für gleiches  $a$  und  $p$  und verschiedenes  $r$  die Beziehung

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{r_1^2}{r_2^2},$$

1) K. Waitz, Wied. Ann. 37. p. 330. 1889.

wo  $x_1$  die Verschiebung des Fadens in der Capillare mit dem Radius  $r_1$ ,  $x_2$  diejenige in der Capillare mit dem Radius  $r_2$  ist. Vorausgesetzt ist dabei, dass  $\alpha$  gegen  $p$ ,  $\pi r^2 h$  gegen  $v$  vernachlässigt werden darf, was in der That gestattet ist. Der Radius der Seifenblase war  $R_1 = 2,02$  cm. Die folgende Tabelle gibt das Resultat:

$x_1$	0,50	0,55	0,55	0,58
$x_2$	1,10	1,00	1,20	1,10

Der Mittelwert von  $x_1$  ist demnach  $x_1 = 0,57$ , von  $x_2 = 1,10$ ,  $\frac{x_2}{x_1} = 1,93$ .

$r_1^2/r_2^2$  wurde durch Calibiren der Capillaren mit Quecksilber aus zwei Messungen mit 2,03 und 2,06, im Mittel also zu 2,045 gefunden. Die Differenz ist:

$$\frac{r_1^2}{r_2^2} - \frac{x_2}{x_1} = 0,115.$$

Also weicht  $x_2/x_1$  gegen  $r_1^2/r_2^2$  um  $5\frac{3}{4}$  Proc. ab.

Ein zweiter Versuch bezweckte die Prüfung des Gesetzes, dass der von einer Seifenblase nach Innen ausgeübte Druck  $4 T/R$  ist.

Setzt man dieses Gesetz als richtig voraus, so folgt:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{\beta}{\alpha},$$

wenn  $R_1$  und  $R_2$  die Radien der Seifenblasen,  $\beta$  und  $\alpha$  die dazugehörigen Verschiebungen des Fadens sind und  $\pi r_1^2 \beta$  und  $\pi r_2^2 \alpha$  gegen  $v$  vernachlässigt werden darf. Als Capillare wurde die mit dem Radius  $r_2$  benutzt. Es war also

$$\beta = x_2 = 1,1.$$

Für  $\alpha$  ergab sich:

$$0,60, \quad 0,55, \quad 0,55, \quad 0,65;$$

im Mittel  $\alpha = 0,575$ , folglich:

$$\frac{\beta}{\alpha} = 1,913.$$

Ferner war

$$R_2 = 4,02, \quad R_1 = 2,02,$$

$$\frac{R_2}{R_1} = 1,99, \quad \frac{R_2}{R_1} - \frac{\beta}{\alpha} = 0,077.$$

Die Abweichung von  $\beta/\alpha$  gegen  $R_2/R_1$  beträgt demnach  $3\frac{3}{4}$  Proc.

Die Versuche mit geladenen Seifenblasen blieben leider nur qualitativ. Es konnte constatirt werden, dass der Faden bei der Ladung der Blase sich in der nach der Theorie bestimmten Richtung verschiebt, bei der Entladung wieder zurückgeht. Auf eine Messung von elektrischen Potentialen hoffe ich später noch einmal zurückzukommen.

Gegen die angestellten Messungen lässt sich ein Einwand erheben. Es ist nämlich stillschweigend angenommen, dass der Radius der Seifenblase constant bleibt, wenn man ihre Verbindung mit dem Ballon *A* herstellt. Dies ist indessen nicht der Fall. Die Blase wird ihre Gestalt vielmehr verändern, sie wird ein Calotte über der Metallhalbkugel werden mit grösserem Radius als diese. Wollte man den so entstehenden Fehler berechnen, so würde man auf rechnerische Schwierigkeiten stossen, die man durch eine Ueberlegung umgehen kann. Die durch die Verschiebung des Fadens und die Gestaltänderung der Blase entstehende Volumenänderung in dem Teile *D* des Apparates muss nämlich positiv sein, weil nach dem Druckausgleich zwischen *C* und *D* der Druck in *D* gesunken ist. Da aber die Volumenänderung der Blase negativ ist, so kann sie, absolut genommen, nicht grösser sein als die Volumenänderung durch Verschiebung des Fadens. Diese letztere aber giebt der Versuch. In einer unserer Messungen mit der Capillare vom Radius  $r_1$  und der Metallkugel vom Radius  $R_1$  beträgt sie 0,01762. Durch Probiren ergiebt sich, dass der Radius der Calotte weniger als 0,0001 grösser ist, als der Radius der Blase vor dem Druckausgleich, sodass es zulässig sein dürfte,

$$\frac{4 T}{1,01} = \frac{4 T}{1,0101}$$

zu setzen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate sind folgende:

1. Die beim Kreisprocess gewonnene Arbeit war

$$\frac{V_1}{8 \pi} (V_1 - V_2) (r_b - r_a).$$

2. Die zwischen den Energiemengen, welche den Quellen entzogen waren, bestehende Beziehung ist:

$$\frac{E_1}{V_1} - \frac{E_2}{V_2} = 0.$$

3. Es ist kein Process möglich, der nur in einer Ueberführung elektrischer Energie von einem Potential auf ein anderes besteht.

4. Die durch die Ladung einer Seifenblase entstehenden Volumenänderungen sind sehr klein und hängen vom Anfangsdruck, Flächenspannung und Ladungspotential ab.

5. Das Verhältnis der Querschnitte von zwei Capillaren wurde bis auf  $5\frac{3}{4}$  Proc., das Gesetz

$$p = \frac{4 T}{r}$$

bis auf  $3\frac{3}{4}$  Proc. Abweichung bestimmt.

6. Versuche mit geladenen Seifenblasen blieben nur qualitativ.

7. Die durch Verschiebung des Fadens entstehende Gestaltänderung der Blase ist im allgemeinen zu vernachlässigen.

Wie ich nach Beendigung dieser Arbeit erfahren habe, sind bereits von anderer Seite Betrachtungen angestellt, die denen im ersten Teile ähnlich sind. Ich weise auf den Abschnitt „Conformität und Unterschiede der Energien“ in Mach's „Principien der Wärmelehre“ hin.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Wachsmuth, für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, Physikal. Institut, 1899.

(Eingegangen 9. October 1899.)

2. *Die diffuse Reflexion des Lichtes an matten Oberflächen; von Henry Wright.<sup>1)</sup>*

**Einleitung.**

Seit Seeliger<sup>2)</sup> in mehreren Publicationen das Lambert'sche<sup>3)</sup> Gesetz [ $q = \Gamma_1 \cdot \text{cds} \cdot \cos i \cdot \cos \varepsilon$ ] einer eingehenden Kritik unterzogen hat, gewöhnte man sich daran, dasselbe als eine nur *ausnahmsweise* gültige Näherungsformel zu betrachten. Der theoretische Beweis gelingt nicht und die experimentellen Untersuchungen von Bouguer<sup>4)</sup>, Kononowitsch<sup>5)</sup>, Seeliger, Messerschmitt<sup>6)</sup> und Chwolson<sup>7)</sup> sprechen ebenfalls dagegen. Nur Wiener<sup>8)</sup> und in einem Falle auch Seeliger erhält eine befriedigende Uebereinstimmung. Das Lommel-Seeliger'sche<sup>9)</sup> Beleuchtungsgesetz

$$\left[ \text{vereinfacht: } q = \Gamma_2 \cdot \text{cds} \cdot \frac{\cos i \cdot \cos \varepsilon}{\cos i + \cos \varepsilon} \right]$$

1) Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss.

2) H. Seeliger, Vierteljahrsschr. der Astr. Gesellsch. 20. Heft 4. p. 267. 1885; l. c. 21. Heft 3. p. 216. 1886; Sitzungsber. der math.-phys. Classe der königl. bayr. Akad. d. Wissensch. Heft 2. p. 201. 1888.

3) J. H. Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus lumenis colorum et umbrac. Augsburg 1760.

4) M. Bouguer, Essai d'optique sur la gradation de la lumière. Paris 1729; Histoire de l'Académie Royale des sciences. Paris 1757 (1762); Ouvrage posthume de M. Bouguer, et publié par M. l'Abbé de Lacaille. Paris 1760.

5) A. Kononowitsch, Schriften der math. Abth. der Neurussischen naturforsch. Gesellsch. T. II. Fortschr. d. Physik XXXV. p. 430. 1879; Schriften der neuruss. (Kiew) Univ. XXII. 107; Fortschritte der Physik XXXVII. 2. p. 481. 1881.

6) J. B. Messerschmitt, Wied. Ann. 34. p. 867. 1888.

7) O. Chwolson, Mélanges phys. et chim. tirés du Bull. de St. Pétersbourg. XIII. (Beibl. 11. p. 149 u. Fortschr. der Physik XLII. p. 85. 1886).

8) Chr. Wiener, Wied. Ann. 47. p. 638. 1892.

9) E. v. Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449. 631. 1880; Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. königl. bayr. Akad. d. Wissensch. zu München p. 95. 1887 und Wied. Ann. 36. p. 473. 1889.

zeigt mindestens ebenso grosse Abweichungen wie das Lambert'sche. Bemerkenswert ist das Resultat bei dem Analogon der strahlenden Wärme. Die objectiven exacten Messungen von Provostaye und Desains<sup>1)</sup>, Maquenne<sup>2)</sup>, Godard<sup>3)</sup> und Hutchins<sup>4)</sup> bestätigen ausnahmslos für kleine Incidenzwinkel das Cosinusgesetz; nur Ångström<sup>5)</sup> erhält empirisch infolge eines von ihm selbst zugegebenen prinzipiellen Versuchsfehlers das Lommel'sche Gesetz. Da Seeliger die praktische Anwendung auf die Photometrie der Gestirne im Auge hatte, so wählte er zur Untersuchung *nicht völlig matte* Flächen, die ja in der Natur wohl nie vorkommen. Auf Fehlerquellen der Messerschmitt'schen Versuche komme ich noch zu sprechen; während Kononowitsch eine so ungeeignete Substanz untersuchte, dass das Ergebnis nicht in Betracht gezogen werden kann. Man muss deshalb in der Beurteilung des Cosinusgesetzes (für möglichst ideale Fälle) sehr vorsichtig sein, wenn sich dieselbe auf obige experimentelle Arbeiten stützt. So ergiebt hauptsächlich die Einführung *völlig matter* Platten, wie die Theorie es fordert, ganz überraschende Resultate.

#### I. Experimenteller Teil.<sup>6)</sup>

Die *Herstellung ebener Platten* aus den Pulvern ist nötig, um eine verticale Lage derselben zu ermöglichen; da lose gesiebte Pulver horizontale Oberflächen erfordern, was die Versuchsanordnung zu umständlich macht. Die opt. Eigenschaften der Substanz werden, wie *alle* bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, durch Bindemittel, wie z. B. Gummi wesentlich

1) F. de la Provostaye et P. Desains, Compt. rend. 24. p. 60. 1847; Pogg. Ann. 74. p. 147. 1849; Compt. rend. 33. p. 444. 1851; Ann. chim. et phys. (3) 34. p. 192. 1852.

2) Maquenne, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris 1880.

3) L. Godard, Ann. chim. et phys. (6) 10. p. 354. 1887; Journal de Physique S. II. 7. p. 435. 1888.

4) C. C. Hutchins, American Journal of Science November 1898.

5) Knut Ångström, Wied. Ann. 26. p. 253. 1885; Bibang till k. Svensk. vet. Ak. Handl 13. Afd. I. Nr. 4. p. 12. 1887 und Beibl. 12. p. 197. 1888.

6) Infolge Raummangels verweise ich auf meine Dissertation wegen näherer Details.

geändert; desgleichen durch Giessen (z. B. Gyps), indem sich stets mehr oder weniger normale Reflexion einstellt. Völlig einwandsfrei dagegen ist die Herstellung durch Pressen<sup>1)</sup> der Pulver in Stahlstempeln. Durch geeignete Unterlagen (feiner dicker Zeichencarton) und passender Wahl des Druckes (je nach der Substanz und Dicke zwischen 4 und 20 Tonnen schwankend) wird die Festigkeit eine genügende bei sehr vorsichtiger Behandlung und keine beobachtbare Aenderung der in Frage kommenden opt. Pulvereigenschaften erzeugt. Vor allem tritt, wie aus den späteren Zahlenangaben deutlich hervorgeht, kein Spiegeln auf, das bei den bisherigen Untersuchungen wohl die Hauptfehlerquelle war.

Die *Polarisation des diffus reflectirten Lichtes* wurde zuerst untersucht, um über die Zulässigkeit eines Polarisationsphotometers zu entscheiden. Während die sogenannten trüben Medien stark polarisieren, ist dies bei Pulvern, die ein Grenzfall derselben sind, nicht der Fall, wie Provostaye und Desains<sup>2)</sup> schon gefunden. Die Grösse der Teilchen scheint dies zu bedingen; colloidales Silber, Gold etc. hat eine lineare Teilchengrösse von *höchstens* dem Rang der kleinsten Lichtwellen, während die der Pulver nach meiner Messung durchschnittlich 0,002 mm beträgt. Die Untersuchung der Platten mit Hülfe einer dichroskopischen Lupe ergab, dass *nat. auffallendes Licht auch als solches diffus reflectirt wird* und dass *pol. auffallendes sogar depolarisirt wird*. Nur bei den äussersten Grenzwinkeln ( $i = 60$ ,  $\epsilon = 80$ ) zeigt sich geringe geradlinige Pol. Es ist dies ein Beweis für die Güte gepresster Platten und gestattet die Verwendung eines Polarisationsphotometers im Gegensatz zu Messerschmitt, der kein solches verwenden hätte dürfen, da seine Platten das Licht polarisirten.

Die *Versuchsanordnung* ist so zu treffen, dass das Licht unter allen möglichen Incidenzwinkeln ( $i$ ) auf die zu untersuchende Platte fallen kann und unter allen Emanationswinkeln

1) Verwendet wurde eine hydraulische Presse (von Amsler Laffon und Sohn) d. mech. techn. Versuchslaboratoriums d. techn. Hochschule, die mir durch das Entgegenkommen von Hrn. Prof. Dr. A. Föppl zur Verfügung stand.

2) F. de la Provostaye et P. Desains, Ann. chim. et phys. (8) 34. p. 196 u. 216. 1852.

(ε) photometrisch untersucht werden kann. Zu dem Ende ist die Platte (a) mit ihrer ebenen Fläche vertical auf einem Tische (b) befestigt, der drehbar und mit einem Teilkreise (c) versehen ist. Die Lichtquelle (L) ist gegenüber fest aufgestellt und wird der Incidenzwinkel durch Drehen der Platte geändert. Durch den zu (c) concentrischen Teilkreis (d) lässt sich der jeweilige Emanationswinkel ablesen.

Nur *eine* Lichtquelle wird verwendet; sodass man von den Intensitätsschwankungen völlig unabhängig ist.

Das *Vergleichslicht* wird aus der zur Beleuchtung dienenden Lichtquelle wie folgt entnommen. Der unter  $45^{\circ}$  gegen den Horizont geneigte Spiegel (b), dessen Mitte in die Verlängerung der Drehaxe (e) fällt, sendet das ihn treffende parallele, horizontale Strahlenbündel vertical nach abwärts, und zwar so, dass die Drehaxe mit dem mittleren Strahl zusammenfällt. Durch ein diffus reflectirendes Plättchen (a') unter  $45^{\circ}$ , das aus derselben Substanz wie die zu untersuchende und auf dieselbe Art hergestellt ist, werden die Strahlen auf den oberen Spalt des Photometers gelenkt mit einer Intensität, die von der zu vergleichenden nicht sehr verschieden ist und die am Anfang der Messungen innerhalb gewisser Grenzen sich passend wählen lässt.

Als *Lichtquelle* diente eine Bogenlampe mit ca. 500 Kerzen, die durch sorgfältiges Einreguliren ein sehr ruhiges *paralleles* Licht lieferte.

Das *Photometer* war ein Glan'sches Spectralphotometer mit eingesetztem verschiebbarem convergirendem Plättchen, wie Crova<sup>1)</sup> es angiebt. (Nicht Gouy, wie es öfters heisst z. B. bei Messerschmitt). Man erzielt dadurch eine geradezu ideale Berührung der beiden Spectren an der untersuchten Stelle. Die Spaltbreite betrug nur 0,4 mm. Vorsichtshalber wurde das Wollaston'sche Prisma so gedreht, dass Licht, dessen Polarisationsebene vertical ist, durch die untere Spalthälfte eindringend, völlig ausgelöscht wird, denn das diffus reflectirte Licht zeigt sich, wenn überhaupt polarisiert, in einer in diesem Falle verticalen Ebene schwingend. Auf diese Weise kommt der eventuell polarisierte Anteil überhaupt nicht zur Beob-

1) M. A. Crova, Ann. chim. et phys. (5) 19. p. 495. 1880.

achtung. Das sogenannte Schleudern des Nicols wurde nicht berücksichtigt; da der Einfluss zu gering, wie auch Messerschmitt gezeigt.

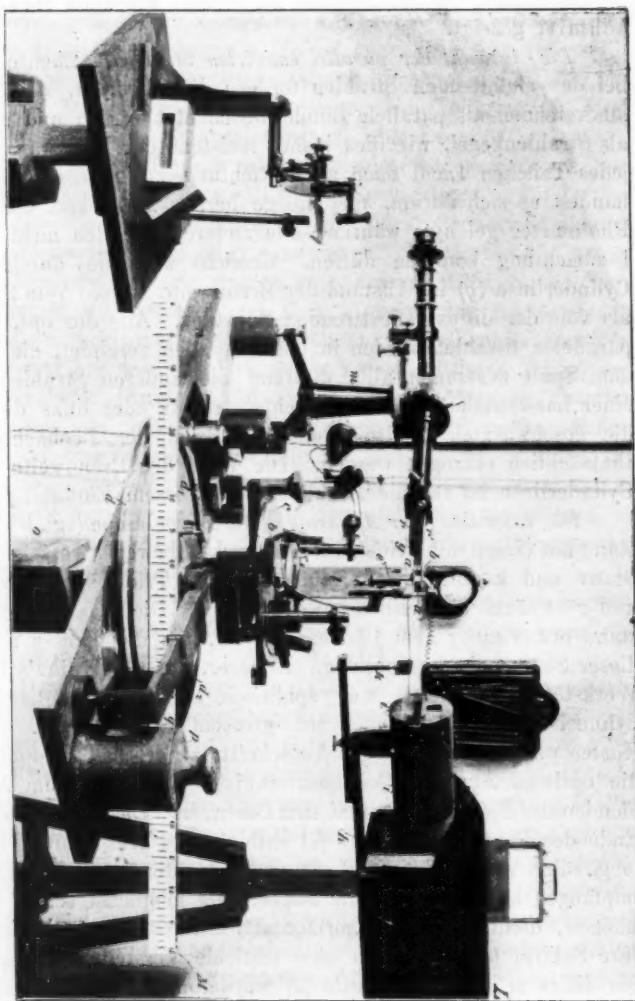
*Die Auswahl der parallel emittirten Strahlen.* Ebenso wie bei den einfallenden Strahlen fordern die Theorien, dass die austretenden als parallele Bündel beobachtet werden und nicht als Strahlenkegel, wie dies bisher meistens der Fall war. Da jedes Teilchen Licht nach allen Richtungen hin aussendet, so handelt es sich darum, eine einzige heraus zu suchen, die ins Photometer gelangt, während alle anderen Strahlen nicht zur Beobachtung kommen dürfen. Erreicht wird dies durch die Cylinderlinse (*g*) im Abstand der Brennweite sowohl vom Spalt als von der diffus reflectirenden Substanz. Alle der opt. Axe parallelen Strahlen werden in einer Geraden vereinigt, die mit dem Spalt zusammenfällt, während die anderen Strahlen in einer horizontalen Ebene betrachtet, rechts oder links davon die geschwärzten Spaltplatten treffen und der Beobachtung thatsächlich entzogen werden. Die Wahl der Brennweite der Cylinderlinse ist für die Resultate von grossem Einfluss.

*Die Einstellung der Apparate.* Die Bogenlampe (vgl. Fig. 1) stand auf einem mit Trieb zum Auf- und Abbewegen versehenen Stativ und konnte durch Zahnräder und Trieb sowohl vor- und rückwärts als seitlich bewegt werden. Die negative Kohle stand etwas mehr dem Condensator zu, um den Krater nach dieser Seite mehr auszubilden. Ersterer, aus der Zeiss'schen Werkstatt stammend, war sphärisch corrigirt und lieferte cylindrische Strahlenbündel von grossem Parallelismus. Im Kasten war ein kreisförmiger Ausschnitt (*h*), dessen Mittelpunkt die optische Axe des Condensators ist. Er diente zum Abblenden der Randstrahlen und zum Centriren. Das geschlossene Ende des Pappendeckelrohrs (*i*) enthielt drei Ausschnitte, die so gewählt waren, dass nur die zu beobachtenden Teile Licht empfangen konnten. Um die Begrenzung möglichst scharf zu machen, diente noch der horizontal nach vorwärts verschiebbare Schirm (*k*), der auch eine verticale Verstellung zuliess. Die diffus reflectirende Platte (*a*) wurde durch zwei federnde Klemmen mit ihrer unteren Hälfte an das Messingstück (*l*) leicht angedrückt. Dieses (*l*) steht auf einem Meyerstein'schen Spectralapparate, dessen Fernrohr und Collimatorrohr

Apparat zur Untersuchung der Polarisation.  
Stahlstempel.

Fig. 1.

$M$  = Vergleichmaßstab = 1 m.



entfernt war, so, dass die Drehaxe des Teilkreises in seine ebene Rückfläche fällt.

Das Photometer (*m*) ruht auf einem Schlitten mit Führung, den das Brett (*n*) trägt und lässt sich um das Stativ (*o*) drehen. Die Winkelablesung hierfür giebt der grosse Teilkreis (*d*) mit 51 cm Durchmesser und die beiden Indices (*d*<sub>1</sub> und *d*<sub>2</sub>). Ausbalancirt ist das Photometer durch das Gewicht (*p*) von 10 kg; der Gang war so ein sehr ruhiger. Die Drehaxe des Meyerstein'schen Apparates muss mit der des Photometers natürlich genau übereinstimmen. Die Collimatoraxe des Photometers muss die erwähnte gemeinsame Drehaxe schneiden. Ein besonders geformter Blechkörper (*r*) schliesst fremde Lichter aus und trägt die Cylinderlinse (*g*) und das Vergleichsplättchen *a'*. Durch den auf *l* sitzenden Spiegel, der durch den verschliessbaren Spalt (*i'*) beleuchtet werden konnte, war ein genaues Senkrechtstellen der Platte gegenüber dem einfallenden Lichtbündel möglich.

#### Die photometrischen Messungen.

Bei diesen kann man zwei verschiedene Methoden anwenden.

1. *Methode* (Fig. 2): Die *Grösse* (*b*) der zu untersuchenden Platten ist den Photometerdimensionen gegenüber so gewählt, dass sie *constant* ist. Mit anderen Worten: Die *Projection* (*p*) der Platten auf eine zum beobachteten Strahl  $\varepsilon$  senkrecht stehende Ebene nimmt mit wachsendem  $\varepsilon$  *ab*, wie der Cosinus eben dieses Winkels. Es ist dies die Anordnung, wie man sie in den Theorien annimmt.

2. *Methode* (Fig. 3): Die *Grösse* (*b'*) des untersuchten Teiles der Platte ist *nicht constant*, sondern wächst mit wachsendem Emanationswinkel um den Betrag  $1/\cos \varepsilon$ . Mit anderen Worten: Die *Projection* (*p'*) der Platte auf eine zum beobachteten Strahl  $\varepsilon$  senkrecht stehende Ebene ist für jeden Emanationswinkel  $\varepsilon$  *constant*.

Eine homogene Beleuchtung vorausgesetzt, erhält man die Werte, die die erste Methode liefert, aus der zweiten, indem man letztere Zahlen mit  $\cos \varepsilon$  multiplizirt.

Der Grund, warum man absichtlich einen Fehler von bekannter Grösse macht, der nachher wieder eliminiert werden muss, wird aus dem Folgenden leicht einzusehen sein.

Nehmen wir der Einfachheit wegen an, das Lambert'sche Gesetz gelte für einen bestimmten Incidenzwinkel, z. B.  $i=0$  mit ziemlicher Annäherung, dann müssen die nach Methode 1 beobachteten Intensitäten sein: bei  $\varepsilon = 0^\circ$ ,  $L = 1000$ , bei  $\varepsilon = 80^\circ$ ,  $L = 173$ . Solche grosse Unterschiede lassen sich aber mit keinem Photometer genau messen; je kleiner dieselben, desto genauer wird das Resultat sein. Wenden wir dagegen die Methode 2 an, so gelangen zur Beobachtung die Intensitäten: für  $\varepsilon = 0^\circ$ ,  $L = 1000$ ; für  $\varepsilon = 80^\circ$ :  $L$  ebenfalls = 1000; die durch multiplizieren mit  $\cos 0^\circ$  bzw.  $\cos 80^\circ$  die gesuchten Werte geben. Man kann also erwarten, dass für constante Incidenzwinkel für jedes  $\varepsilon$  die beobachtete Intensität so ziemlich die gleiche sein wird.

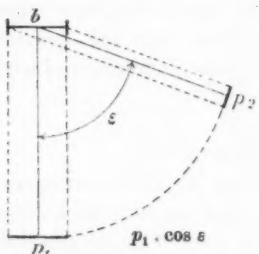


Fig. 2.

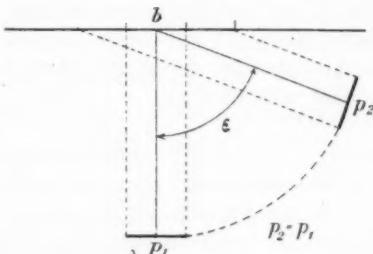


Fig. 3.

Ein weiterer Vorzug der Methode 2 ist der, dass man den Fehler, den man macht, ganz genau kennt. Bei Methode 1 dagegen kann es sehr leicht vorkommen, dass man unfreiwillig bei kleineren Emanationswinkeln die Methode 2 anwendet, ohne es zu bemerken. Nach den Resultaten Messerschmitt's zu schliessen, scheint es sehr wahrscheinlich, dass dieser den angegebenen Fehler gemacht hat. Die Werte zwischen  $\varepsilon = 20^\circ$  und  $60^\circ$  sind ziemlich gleich, während dann ein rasches Abnehmen eintritt. Soll nach Methode 1 gemessen werden, so muss die diffus reflectirende Platte eine ganz bestimmte, aus den Photometerdimensionen sich ergebende Grösse haben, die unter keinen Umständen überschritten werden darf. Im Falle 2 dagegen kann die berechnete Minimalplattenlänge ad libitum überschritten werden; man macht die Platten deshalb einige Centimeter länger als

berechnet und ist dann ganz sicher, dass man keinen Fehler begeht.

Erwähnt kann hier werden, dass Lambert sein Emanationsgesetz auf Grund des durch Methode 2 erhaltenen Resultates aufgestellt hat; er beobachtete nämlich, dass eine von der Sonne beschienene weisse Mauer merklich gleich hell ist, gleichgültig von wo man sie betrachtet. Auch hat Seeliger in der bereits citirten ersten Arbeit Methode 2 angewandt.

Nach dem Vorhergehenden ist es klar, dass zu genauen Messungen die Methode 2 sicher die weitaus geeignete ist und wurde dieselbe deshalb im Folgenden stets benutzt.

Beobachtet wurde für Gyps in allen vier Quadranten, sonst in zwei, nämlich dem I. und III., und daraus für die Nicoldrehung das Mittel genommen. Dies genügt nach den Untersuchungen Bakhuyzen's<sup>1)</sup> vollständig. Soweit die Aufstellung es gestattete, wurden die Emanationswinkel auf beiden Seiten der Normalen betrachtet; man ersieht daraus leicht, ob und wann Reflexe auftreten. Bei den farbigen Substanzen wurde *die* Stelle  $\lambda$  gewählt, die am hellsten war. Eine Fehlerquelle kann dadurch entstehen, dass die Beleuchtung seitens der Bogenlampe nicht völlig homogen ist. Um diese zu eliminiren, habe ich nach jeder einzelnen Messung wieder auf die Ausgangslage (z. B.  $i = 0$ ,  $\varepsilon = 30^\circ$ ;  $i = 20^\circ$ ,  $\varepsilon = 10$  u. s. w.) eingestellt, und Messungen, bei denen sich auf diese Weise eine Aenderung der Beleuchtung zeigte, verworfen. Ergab sich eine Aenderung der Beleuchtung der Ausgangslage von weniger als 5 Proc., so wurde die Intensität für einen anderen Winkel auf das geometrische Mittel der beiden sie einschliessenden Nulllagenintensitäten bezogen.

*Die Ausgleichung der Einzelresultate.* Die gemessenen Grössen sind, wie bekannt, nicht die objectiven Helligkeiten selbst, sondern Function derselben sogenannte Empfindungsgrössen. Nach dem Fechner'schen psycho-physischen Gesetz ergiebt sich, dass es die Logarithmen der objectiven Helligkeiten sind, welche vom Auge empfunden werden; und diese letzteren müssen daher dem Ausgleichungsverfahren zu Grunde gelegt werden. Legt man das Gauss'sche Fehlgesetz zu

1) H. G. van de Sande Bakhuyzen, Pogg. Ann. 145. p. 259. 1872.

Grunde, so ergiebt sich für den wahrscheinlichsten Helligkeitswert  $x$  die Gleichung:<sup>1)</sup>

$$\log x = \frac{\log h_1 + \log h_2 + \dots + \log h_n}{n},$$

wobei  $\log h_1$ ,  $\log h_2$  den Empfindungsgrössen einer Anzahl Helligkeitsbestimmung entsprechen.

Die Zahlenreihen der folgenden Tabellen sind, auf dieses Gesetz gestützt, gerechnet worden aus je 4, 6 bez. 8 Einzelresultaten und sind die Logarithmen<sup>2)</sup> angegeben.

Um einen besseren Vergleich mit den Theorien zu ermöglichen, sind in der Tabelle II die Werte der Tabelle I mit den Cosinussen der jeweiligen Emanationswinkel dividirt; die Zahlen entsprechen den nicht reducirten thatsächlichen Empfindungsgrössen, die sich nach der Methode II ergeben, wie man aus p. 23 und 24 leicht ersieht. Bei Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes müssten die einzelnen Colonnen der Tabelle II die gleichen Zahlen enthalten.

Die Stelle der Wellerlängen wurde durch graphische Interpolation gefunden, indem eine Curve construirt wurde aus den gemessenen Stellen der wichtigsten Fraunhofer'schen Linien. Die Genauigkeit ist für diesen Zweck eine ausreichende.

#### Die Resultate.

1. Englisch Rot, Stelle  $\lambda = 612 \mu\mu$ .

Tabelle I.

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$	$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	1888	-50°	—	—	—	—	3808
-40	—	—	—	—	1898	-40	—	—	—	—	2996
-30	—	—	—	6710	—	-30	—	—	—	7335	—
-20	—	—	—	6931	2592	-20	—	—	—	7202	2863
-10	—	—	8861	—	—	-10	—	—	8928	—	—
0	—	—	8838	7294	2978	0	—	—	8838	7294	2978
+10	—	9734	—	—	—	+10	—	9734	—	—	—
+20	—	9508	8532	6955	2650	+20	—	9712	8803	7226	2921
+30	9357	—	—	—	—	+30	9375	—	—	—	—
+40	8788	8562	7630	6109	1762	+40	9321	9653	8788	7267	2920
+60	6894	6750	6123	4283	6156	+60	9280	9694	9134	7294	9167
+80	2397	2208	2044	9133	1435	+80	9376	9740	9648	6737	9039

1) G. Müller, Die Photometrie der Gestirne. p. 18. Leipzig 1897.

2) Die Kennziffer ist dabei weggelassen (ausser beim Spiegel), ein Irrtum kann dadurch nicht entstehen.

2. Kaliumchromat (gelb) Stelle  $\lambda = 589 \mu\mu$ .

Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	0824
-40	—	—	—	—	1510
-30	—	—	—	6672	—
-20	—	—	—	6967	2572
-10	—	—	8948	—	—
0	—	—	9002	7212	2723
+10	—	9600	—	—	—
+20	—	9423	8704	6995	2420
+30	9375	—	—	—	—
+40	8744	8440	7817	6426	1892
+60	6947	6673	6004	5036	0830
+80	2424	2186	1398	1404	1017

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	2744
-40	—	—	—	—	2668
-30	—	—	—	7297	—
-20	—	—	—	7238	2843
-10	—	—	—	9015	—
0	—	—	—	9002	7212
+10	—	9600	—	—	—
+20	—	9627	8975	7266	2691
+30	9375	—	—	—	—
+40	9277	9531	8975	7584	3050
+60	9333	9617	9015	8047	3841
+80	9403	9723	9002	9008	8621

3. Zink-Grün, Stelle  $\lambda = 535 \mu\mu$ .

Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	1460
-40	—	—	—	—	1138
-30	—	—	6384	—	—
-20	—	—	6687	1992	—
-10	—	—	8647	—	—
0	—	—	8712	6958	2263
+10	—	9111	—	—	—
+20	—	8920	8462	6694	1992
+30	9375	—	—	—	—
+40	8850	8048	7554	5833	1573
+60	6997	6130	5949	4808	2362
+80	2382	1445	1785	1971	2860

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	3380
-40	—	—	—	—	2296
-30	—	—	—	7009	—
-20	—	—	—	6958	2263
-10	—	—	8714	—	—
0	—	—	8712	6958	2263
+10	—	9111	—	—	—
+20	—	9124	8733	6965	2263
+30	9375	—	—	—	—
+40	9383	9139	8712	6991	2731
+60	9383	9074	8960	7819	5873
+80	9361	8982	9389	9575	9964

4. Ultramarinblau, Stelle  $\lambda = \text{gemischte Wellen}$ .

Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	1030
-40	—	—	—	—	1780
-30	—	—	6277	—	—
-20	—	—	6675	2667	—
-10	—	—	8544	—	—
0	—	—	8726	6676	2750
+10	—	9576	—	—	—
+20	—	9121	8470	6737	3042
+30	9375	—	—	—	—
+40	8947	8703	7729	5761	—
+60	6961	7169	6943	—	—
+80	1968	1851	0951	—	—

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	2950
-40	—	—	—	—	2938
-30	—	—	—	6902	—
-20	—	—	—	6946	2938
-10	—	—	8611	—	—
0	—	—	8726	6676	2750
+10	—	9576	—	—	—
+20	—	9325	8741	7008	3313
+30	9375	—	—	—	—
+40	9480	9794	8887	6919	—
+60	9347	0113	9954	—	—
+80	8947	9388	8555	—	—

5. Kohlensaures Magnesium, Stelle  $\lambda = 656\mu\mu$ .  
 Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$	$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	9812	-50°	—	—	—	—	1732
-40	—	—	—	—	5047	-40	—	—	—	—	1705
-30	—	—	—	6448	—	-30	—	—	7073	—	-30
-20	—	—	—	6700	1434	-20	—	—	6971	1705	-20
-10	—	—	8394	—	—	-10	—	—	8461	—	-10
0	—	—	8488	6843	1650	0	—	—	8488	6843	1650
+10	—	9437	—	—	—	+10	—	9437	—	—	—
+20	—	9317	8243	6700	1516	+20	—	9521	8514	6971	1787
+30	9375	—	—	—	—	+30	9375	—	—	—	+20
+40	8757	8458	7491	5888	0874	+40	9290	9549	8649	6996	2032
+60	6792	6465	5558	4655	1007	+60	9178	9409	8569	7666	4018
+80	2115	1872	884	1173	0592	+80	9094	9409	8488	8777	8196

6. Kohlensaures Magnesium, Stelle  $\lambda = 492\mu\mu$ .

Tabelle I.

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$	$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	9399	-50°	—	—	—	—	1319
-40	—	—	—	—	0308	-40	—	—	—	—	1466
-30	—	—	—	5117	—	-30	—	—	5742	—	-50
-20	—	—	—	5548	1020	-20	—	—	5819	1291	-40
-10	—	—	8394	—	—	-10	—	—	8461	—	-30
0	—	—	8382	5869	1262	0	—	—	8382	5869	1262
+10	—	9294	—	—	—	+10	—	9294	—	—	—
+20	—	9145	8137	5598	1221	+20	—	9349	8408	5869	1492
+30	9375	—	—	—	—	+30	9375	—	—	—	+10
+40	8870	8120	7277	4685	0476	+40	9403	9211	8435	5843	1634
+60	6932	6267	5319	3718	0702	+60	9318	9211	8330	6729	3713
+80	2311	1702	0752	0175	9853	+80	9290	9239	8356	7779	7457

7. Kohlensaures Magnesium,  
 gemischte Wellen.

7a. Mittelwerte aus Nr. 5 u. 6 für  
 kohlensaures Magnesium.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$	$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	9226	-50°	—	—	—	—	9605
-40	—	—	—	—	9988	-40	—	—	—	—	0427
-30	—	—	—	5197	—	-30	—	—	5782	—	-5
-20	—	—	—	5551	0875	-20	—	—	6124	1227	-4
-10	—	—	8065	—	—	-10	—	—	8394	—	-3
0	—	—	8131	5821	1145	0	—	—	8435	6356	1456
+10	—	9400	—	—	—	+10	—	9365	—	—	—
+20	—	9196	7861	5551	0875	+20	—	9231	8190	6149	1368
+30	9375	—	—	—	—	+30	9375	—	—	—	+10
+40	8842	8309	6939	4964	9988	+40	8813	8289	7384	5261	0675
+60	6989	6456	5121	6344	1205	+60	6862	6366	5438	4186	0854
+80	2396	1863	1134	2618	0395	+80	2218	1787	0818	0674	0222

Anmerkung. Einige orientierende Versuche haben ergeben, dass die Grenzdicke, bei der gerade kein merkliches Licht mehr durchgelassen wird (nach Godard *épaisseur limite*), bei den gepressten Gypsplatten ca. 1,3 mm beträgt; bei kohlensaurer Magnesia 1,9 mm.

8. Gyps, Stelle  $\lambda = 656 \mu\mu$ .

Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	0346
-40	—	—	—	—	0975
-30	—	—	—	6674	—
-20	—	—	—	6901	1862
-10	—	—	8773	—	—
0	—	—	8789	7197	2133
+10	—	9621	—	—	—
+20	—	9366	8722	6951	1954
+30	9375	—	—	—	—
+40	8763	8582	7708	6165	1158
+60	6989	6652	5880	4616	0814
+80	2396	2136	1262	1060	9733

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	—
-40	—	—	—	—	2266
-30	—	—	—	7299	—
-20	—	—	—	7172	2133
-10	—	—	8840	—	—
0	—	—	8789	7197	2133
+10	—	9621	—	—	—
+20	—	9570	8993	7222	2225
+30	9375	—	—	—	—
+40	9296	9673	8866	7323	2316
+60	9375	9596	8891	7627	3825
+80	9375	9673	8866	8664	7337

9. Gyps, Stelle  $\lambda = 492 \mu\mu$ .

Tabelle I.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	9762
-40	—	—	—	0465	—
-30	—	—	6165	—	—
-20	—	—	6443	1441	—
-10	—	8531	—	—	—
0	—	8676	6714	1682	—
+10	—	9317	—	—	—
+20	—	9061	8354	6469	1499
+30	9375	—	—	—	—
+40	8709	8253	7518	5632	0611
+60	6857	6610	5820	3956	0076
+80	2290	1833	1150	0481	9000

Tabelle II.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	1682
-40	—	—	—	—	1623
-30	—	—	—	6790	—
-20	—	—	—	6714	1712
-10	—	—	8598	—	—
0	—	—	8676	6714	1682
+10	—	9317	—	—	—
+20	—	9265	8625	6740	1770
+30	9375	—	—	—	—
+40	9242	9344	8676	6790	1769
+60	9243	9554	8831	6967	3087
+80	9269	9370	8754	8085	6604

10. Gyps, Stelle  $\lambda$  = gemischte Wellen.

10a. Mittelwerte aus Nr. 8 u. 9 für Gyps.

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	9487
-40	—	—	—	0249	—
-30	—	—	5510	—	—
-20	—	—	5864	1136	—
-10	—	—	8065	—	—
0	—	—	8131	6134	1406
+10	—	9500	—	—	—
+20	—	9296	7861	5864	1136
+30	9375	—	—	—	—
+40	8842	8409	6939	4977	0249
+60	6989	6556	5121	3427	0824
+80	2396	1963	0528	9138	8935

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
-50°	—	—	—	—	0054
-40	—	—	—	—	0720
-30	—	—	—	6419	—
-20	—	—	—	6672	1651
-10	—	—	8652	—	—
0	—	—	8732	6955	1907
+10	—	9469	—	—	—
+20	—	9213	8538	6710	1726
+30	9375	—	—	—	—
+40	8736	8417	7613	5898	0884
+60	6923	6631	5850	4286	0445
+80	2343	1984	1206	0770	9366

11. Spiegel, Stelle  $\lambda = 612\mu\mu$ .

$\varepsilon$	$i = 0^\circ$	$i = 20^\circ$	$i = 40^\circ$	$i = 60^\circ$	$i = 80^\circ$
+10°	—	1,8346	—	—	—
+20	—	—	0,3495	—	—
+30	9,9375	3,0189	2,0965	—	—
+40	—	1,3436	—	0,5352	—
+50	—	—	2,9541	2,2278	—
+60	—	9,9266	1,3642	—	—
+70	—	—	1,6049	2,7361	—

Wie man aus obigen Tabellen sieht, war für alle Reihen der Bezugspunkt der gleiche, nämlich an der Stelle  $i = 0^\circ$ ,  $\varepsilon = 30^\circ$ . Dieser wurde gleich dem Logarithmus des entsprechenden Lambert'schen Wertes (9,9375) gesetzt; was für  $i = 0$  und  $\varepsilon = 0$  der Zahl 10,0000 entspricht. Blickt man in Richtung der Normalen auf die Platte, so sind die Incidenzwinkel alle im linken Quadranten; die Emanationswinkel erhalten im linken Quadranten das Vorzeichen Minus, im rechten Plus. Es ist daher  $i = \varepsilon$  die Stelle der regelmässigen Reflexion, während  $i = -\varepsilon$  völlig gleiche Lage von Incidenz- und Emanationswinkel bedeutet.

*Bemerkungen zu den einzelnen Substanzen:*

1. Das sogenannte *Englisch Rot*, auch *Caput mortuum* genannt, ist *Ferryoxyd*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. Das *Kaliumchromat*  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  war etwas zu stark gepresst, daher die stärkeren Reflexe.
3. Das *Zinkgrün* oder *Rinmann'sche Grün* wird durch Glühen von Zink- und Kobaltoxyden erhalten.
4. Das *Ultramarin* musste wegen der geringen Intensität des reflectirten Lichtes direct anvisirt werden. Die Farbe der beiden Spalthälften war völlig gleich. An den Stellen  $i = 60$  und  $\varepsilon = 60^\circ$ , bezw.  $80^\circ$  und  $i = 80^\circ$  und  $\varepsilon = 40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $80^\circ$  konnte nicht gemessen werden, da hier die Farbe der zu untersuchenden Substanz weisslich wurde gegenüber dem blauen Vergleichslichte. Es röhrt dies daher, dass kleine Verunreinigungen bei grösseren Winkeln sich merklich geltend machen. Das Ultramarin besitzt solche in Form kleiner gelber Teilchen, die sich durch Sieben nicht vom Pulver trennen lassen. Es scheint nicht unwahrscheinlich nach der Herstellungsmethode des Ultramarins, dass diese Beimengung Schwefel ist. Ausser-

dem kommt hier noch die p. 33 besprochene, von Fresnel beobachtete Erscheinung über die regelmässige Zurückwerfung von Rot hinzu.

5. *Kohlensaures Magnesium*  $MgCO_3$  soll nach Jenko<sup>1)</sup> die einzige existirende Substanz sein, die völlig matt ist. Dass andere Substanzen mindestens ebenso matt sind, wenn man ihre Oberflächen auf geeignete Art herstellt, zeigen die angeführten Resultate zur Genüge. Die beiden Stellen  $\lambda = 656 \mu\mu$  im Rot und  $\lambda = 492 \mu\mu$  im Grünlich-Blau sind nicht willkürlich gewählt, sondern sind als Complementärfarben der Physiologischen Optik von Helmholtz p. 317 entnommen. Die gemischten Wellen (Tabelle 7) wurden wie bei Ultramarin durch Wegnahme des Prismas photometriert. Die Genauigkeit ist dabei geringer (circa 6 %) als bei den anderen Messungen, weil hier die Intensität eine zu grosse war und nicht leicht abgeschwächt werden konnte.

Die Messungen für nicht einfarbiges Licht spielen hier überhaupt eine untergeordnete Rolle, nachdem es fraglich ist, ob sie völlig einwandsfrei sind. Angeführt wurden sie jedoch aus später ersichtlichen Gründen, ohne aber zum Vergleich mit einer Theorie benutzt zu werden.

8. *Gyps* wurde wie Magnesiumcarbonat gemessen, jedoch zwei verschiedene Platten. Die Uebereinstimmung der Resultate war eine derartige, dass sie innerhalb der Fehlergrenze liegt und deshalb nur die eine Versuchsreihe angeführt ist.

11. *Spiegel*. Es ist leicht zu beobachten, dass gute Spiegel auch an anderen Stellen als der regelmässigen Reflexion entsprechenden Licht zurückwerfen. Dieses diffus reflectirte habe ich nun untersucht, indem wie sonst gemessen wurde, nur unter Uebergehung der Stellen  $i = \varepsilon$ . An vielen Stellen war die Intensität so gering, dass eine Messung überhaupt unmöglich war, während in der Nähe der Stellen  $i = \varepsilon$  die Helligkeit ausserordentlich rasch zunahm. Den grossen Helligkeitszuwachs in der Nähe der Stellen  $i = \varepsilon$  durch nicht völliges Eben- und Planparallelsein des Spiegels und nicht völligen Parallelismus des auffallenden Lichtbündels zu erklären, scheint nicht ausreichend zu sein. So viel geht jedoch aus der

1) Jenko, Wied. Ann. 66. p. 1182. 1898.

Messung hervor, dass das Licht, das von Spiegeln an anderen Stellen als der regelmässigen Reflexion zurückgesandt wird, ein anderes Intensitätsgesetz befolgt, als exquisit zerstreut reflectirende Substanzen.

*Die Reflexe der Platten.* Um die Abweichungen der Intensitäten bei positiven und entsprechenden negativen Emanationswinkeln leicht überblicken zu können, sind im Folgenden die Differenzen aus den Beobachtungen gebildet worden.

	$i = 60, \epsilon = 20$	$i = 80, \epsilon = 20$	$i = 80, \epsilon = 40$
Englisch Rot . . . . .	+ 0,0024	+ 0,058	- 0,076
Kaliumchromat . . . . .	+ 0,028	- 0,152	+ 0,082
Zinkgrün . . . . .	+ 0,007	0,000	+ 0,0435
Kohlensäure Mg. im Rot	0,000	+ 0,082	+ 0,0327
Kohlens. Mg. im Blaugrün	+ 0,050	+ 0,201	+ 0,168
Gyps im Rot . . . . .	+ 0,050	+ 0,092	+ 0,0183
Gyps im Blaugrün . . . . .	+ 0,026	+ 0,058	+ 0,0146

Selbst wenn man noch den Winkel  $i = 80^\circ$  mit in Betracht zieht, ergiebt sich als Mittel aus obigen Zahlen die Abweichung der Intensität bei  $+\epsilon$  gegenüber der bei  $-\epsilon$  zu:  $0,121 = 2,8\%$ . Dies liegt aber gerade bei der Genauigkeitsgrenze der Messungen, sodass man wohl sagen darf: die beiden Intensitäten sind gleich, d. h. das Licht wird durch die diffuse Reflexion nach beiden Seiten  $\epsilon$  gleichstark zerstreut bei der Grösse der hier in Frage kommenden Teilchen; ein Resultat, das sich mit der Lommel'schen Annahme deckt.

*Einfluss der Farbe.* Vergleicht man die Resultate der verschiedenen gefärbten Substanzen, als auch der verschiedenen Wellenlängen ein und derselben Substanz, so findet man, dass für constanten Emanationswinkel bei den verschiedenen Incidenzwinkeln fast ausnahmslos die Werte von Rot grösser sind, als die von Gelb, und diese wiederum grösser als die von Grün. Lässt man dagegen  $i = \text{const.}$  und variirt  $\epsilon$ , so ergiebt sich überall merklich das gleiche Gesetz. Die Farbe scheint demnach beim Incidenzwinkel von grösserem Einfluss zu sein, als bei den Emanationswinkeln. Auch Messerschmitt und Kono-nowitsch finden, dass die Gesamtsumme der beobachteten Helligkeit für Rot grösser ist, als für Grün und letztere wieder grösser als für Blau. Als Erklärung hierfür bringt

Ersterer die Beobachtung Fresnel's,<sup>1)</sup> dass der Grenzwinkel, für den zu der unregelmässigen Zurückwerfung deutliche, regelmässige hinzutritt, für die verschiedenen Wellenlängen verschieden ist, und zwar tritt die regelmässige Zurückwerfung für Rot früher ein, als für Gelb, Grün etc.

Ich bin der Ansicht, dass diese Thatsache allein keineswegs dazu ausreicht, die Erscheinung zu deuten, denn sowohl nach Fresnel, als auch nach Hankel<sup>2)</sup> ist der Incidenzwinkel dabei im Minimum  $79^\circ$ ; während hier bei  $i = 20^\circ$  das Ueberwiegen der Intensität des roten Lichtes über das gelbe schon eintritt.

Nachdem das Gesetz für den Emanationswinkel bei verschiedenen Wellenlängen das gleiche geblieben ist, glaube ich durch diese Experimente die Lommel'sche Annahme, dass der Diffusionscoefficient unabhängig von der Wellenlänge ist bei der Grösse der beobachteten Teilchen, als erwiesen betrachten zu dürfen. Für trübe Medien mit kleinen suspendirten Teilchen dagegen ist experimentell<sup>3)</sup> die Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten von der Wellenlänge nachgewiesen. Dies kann jedoch nicht als Widerspruch gegen meine Behauptung benutzt werden, da hier die Verhältnisse ganz andere sind, speciell als die Brechungsexponenten von suspendirten Teilchen und umgebenden Medien nahezu gleich sind, während dies bei mir nicht der Fall ist.

Nimmt man aus den Werten für complementäre Farben das Mittel (Tabelle 7a und 10a) und vergleicht es mit den ohne Prisma gefundenen Intensitäten, so ergeben sich merkliche Abweichungen, die Beobachtungsfehler überschreiten. Im ersten Falle bildet man aus den abgelesenen Nicoldrehungen den Wert:

$$\frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_{\text{rot}} + \operatorname{tg}^2 \alpha_{\text{grün}}}{2};$$

im zweiten liest man jedoch einen Winkel  $\alpha'$  ab, von dem man, soviel mir bekannt, nicht weiss ob er nicht etwa:

1) A. Fresnel, *Oeuvres complètes*. I. p. 225.

2) W. Hankel, *Pogg. Ann.* **100**. p. 302. 1857.

3) C. Christiansen, *Wied. Ann.* **23**. u. **24**. 1884 u. 1885.

$$\frac{\alpha_{\text{roth}} + \alpha_{\text{gelb}} + \alpha_{\text{grün}} + \dots + \alpha_n}{n}$$

ist. Es kommen hier wohl physiologische Fragen in Betracht. Die beiden Tabellen können deshalb nicht im allgemeinen übereinstimmen, sondern nur in speciellen Fällen, so z. B. für den Fall, dass alle  $\alpha$  gleich, d. h. nach dem Früheren für den Emanationswinkel, was in der That der Fall ist. Für  $\varepsilon = \text{constant}$  und variirenden Incidenzwinkel dagegen findet sich die Abweichung, da hier die  $\alpha$  verschieden. Man kann deshalb aus den Messerschmitt'schen Messungen für den Azimutheinfluss, p. 884, nicht ohne Weiteres auf die absolute Grösse der Abweichungen schliessen.

## II. Vergleich der Resultate mit den Theorien.

Bringt man, wie bisher üblich, die Abweichungen der Resultate von einem der beiden Gesetze, so kann aus diesen Werten nur eine Kritik des Gesamtgesetzes ausgeübt werden; während auf die Abweichungen der einzelnen Bestimmungsstücke nicht geschlossen werden kann. Messungen, wie die Wiener's zum Beispiel, haben aber gezeigt, dass für Gyps das Lambert'sche Emanationsgesetz mit grosser Annäherung gilt, während das Incidenzgesetz merkliche Abweichungen zeigt. Um diese Trennung der beiden Gesetze zu machen, sind die Tabellen II den Resultaten auf den Seiten 26 bis 30 beigefügt. Dieselben zeigen direct die Abweichungen vom Cosinus  $\varepsilon$ -Gesetz und sind vom Incidenzwinkel völlig unabhängig. Man sieht daraus, dass die Uebereinstimmung mit dem Lambert'schen Cosinusgesetz eine derartige ist, dass seine Gültigkeit wohl kaum einem Zweifel unterliegen kann. Eine Ausnahme bilden nur die Fälle  $i = 80^\circ$ ,  $\varepsilon = 60^\circ$  und  $80^\circ$  und  $i = 60^\circ$  und  $\varepsilon = 80^\circ$ . Bei diesen kommen aber kleine Apparatefehler, besonders das nicht ideale Parallelsein des auffallenden Lichtbündels, so sehr in Betracht, dass sie zur Beurteilung eines Gesetzes nicht herbeigezogen werden können.

Um zu zeigen, wie die Abweichungen der Resultate vom vollständigen Lambert'schen Gesetz sind, gebe ich in den folgenden Tabellen die Differenzen aus den Lambert'schen Werten und den gemessenen und berechne daraus die mittlere

Abweichung  $\Theta$ . Oben bezeichnete Grenzfälle sind dabei weggelassen.

## 1. Englisch Rot.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	-0054	-0095	+0001
20	—	+0049	-0010	+0031	+0077
40	-0004	-0040	-0020	+0291	+0805
60	+0805	+0236	+0277	+0304	+9747*
80	+0582	+0524	+0523	+6770*	+6642*

$$\Theta = 0223.$$

## 2. Kaliumchromat.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	-0098	-0042	+0028
20	—	-0036	-0132	-0046	+0060
40	+0160	+0132	+0167	+0172	+0159
60	+0223	+0276	+0594	+1057	+2018*
80	+0327	+0294	+0653	+1444*	+6224*

$$\Theta = 0245.$$

## 3. Zinkgrün.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	+0008	+0008	-0014
20	—	-0539	-0524	-0589	-0681
40	-0130	-0110	-0096	+0117	+0546
60	-0031	-0025	+0001	+0829	+2585*
80	-0133	-0134	+0334	+2976*	+7567*

$$\Theta = 0255.$$

## 5. Kohlensäures Mg.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	-0085	-0197	-0281
20	—	-0142	-0114	-0254	-0254
40	-0354	-0329	-0159	-0274	-0355
60	-0146	-0019	+0006	+0676	+1787*
80	-0746	-0610	-0365	+1621*	+5799*

$$\Theta = 0282.$$

Anmerkung. \* Bei Berechnung von  $\Theta$  weggelassen.

## 6. Kohlensaures Magnesium.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	+0028	-0057	-0085
20	—	-0314	-0452	-0452	-0424
40	-0460	-0435	-0373	-0513	-0487
60	-1120	-1121	-1147	-0261	+0789*
80	-1134	-0905	-0763	+1316*	+5060*

$$\Theta = 0554.$$

## 8. Gyps.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	-0079	0000	0000
20	—	-0093	+0010	-0067	+0010
40	-0053	+0150	+0058	+0048	+0023
60	+0208	+0232	+0333	+0637	+1674*
80	-0263	-0172	-0051	+1428*	+4940*

$$\Theta = 0132.$$

## 9. Gyps.

$i$	$\varepsilon = 0^\circ$	$\varepsilon = 20^\circ$	$\varepsilon = 40^\circ$	$\varepsilon = 60^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
0°	—	—	-0133	-0182	-0106
20	—	-0898	-0319	-0109	-0293
40	-0166	-0218	-0132	-0012	-0089
60	-0275	-0250	-0200	-0023	+1095*
80	-0714	-0627	-0628	+0690*	+4207*

$$\Theta = 0254.$$

Es dürfte noch von Interesse sein, die Abweichungen vom Incidenzgesetz allein anzugeben. Es werden deshalb die Zahlen angegeben, die zu  $\log \cos i$  (Lambert's Gesetz) addirt werden müssen, um die beobachteten Helligkeitslogarithmen zu geben:

$i$	Englisch Rot	Kalium- chromat	Zinkgrün	im Mittel	
				Kohlens. Magnesium	Gyps
$i = 0^\circ \varepsilon = 30^\circ$	0000	0000	0000	0000	0000
$i = 20 \varepsilon = 10$	+0071	-0063	-0552	-0298	-0194
$i = 40 \varepsilon = 0$	-0004	+0160	-0130	-0407	-0110
$i = 60 \varepsilon = 0$	+0305	+0223	-0031	-0633	-0084
$i = 80 \varepsilon = 0$	+0582	+0327	-0133	-0940	-0489
Daraus	$\Theta = 0240$	$\Theta' = 0198$	$\Theta = 0211$	$\Theta' = 0569$	$\Theta' = 0207$

Aus den Tabellen II ergeben sich als die Zahlen, die die Abweichung vom Cosinusgesetz bestimmen, folgende:

i	Englisch Rot	Kalium- chromat	Zinkgrün	Mittel aus	
				Kohle- ns. Magnesium	Gyps
$i = 0^\circ$	0050	0056	0010	0113	0075
$i = 20$	0037	0059	0077	0046	0062
$i = 40$	0298	0017	0236	0040	0081
$i = 60$	0082*	0213*	0020*	0064*	0063*
$i = 80$	0057	0179	0233	0280	0112
$\Theta' = 0095$	$\Theta' = 0105$	$\Theta' = 0115$	$\Theta' = 0109$	$\Theta' = 0079$	

Anmerkung. \* Hier ist auch  $i = 60^\circ \varepsilon = 60^\circ$  weggelassen.

Zur besseren Uebersicht dient die graphische Darstellung (vgl. Fig. 4), die Bouguer zuerst benutzt hat. Die Curven<sup>1)</sup>

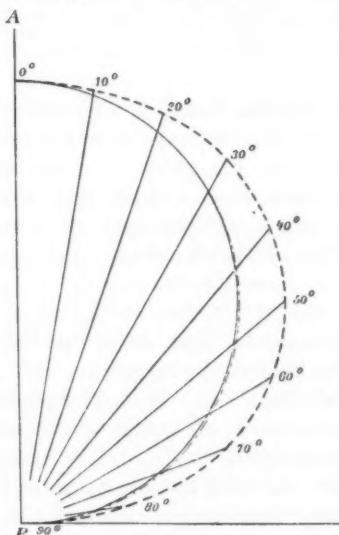


Fig. 4.

(Numératrice d'aspérité) werden dadurch gewonnen, dass man auf der Plattenormalen  $AB$  den Wert für  $i=0 \varepsilon=0$  aufträgt

1) Die Curve ist für Zinkgrün gezeichnet, also die Substanz, die von den untersuchten am meisten von dem Cosinusgesetz abweicht, trotzdem aber die vorzügliche Uebereinstimmung beider Curven.

und auf den Radienvectoren bei den betreffenden Winkeln  $\varepsilon$  die entsprechenden Helligkeiten. — ist die Curve für Lambert; dieselbe ist ein Kreis mit  $AB$  als Durchmesser; - - - - - gibt das Lommel-Seeliger'sche Gesetz (eine Ellipse), und — — — — — die gemessenen Werte, die mit Lambert also völlig zusammenfallen.

Da 0,0043 Einheiten der angeführten Logarithmen 1% der Helligkeit sind, so ergeben sich als prozentuelle Abweichungen folgende Zahlen:

	Englisch Rot	Kalium- chromat	Zinkgrün	im Mittel	
				Kohlens. Magnesium	Gyps
$\theta$ in %	5,3%	5,8%	6,1%	10,1%	4,6%
$\theta'$ in "	5,7	4,6	5,0	14,0	4,9
$\theta''$ in "	2,2	2,5	2,7	2,5	1,8

Wenn man bedenkt, dass der wahrscheinliche Fehler der Messungen 2% ist, so sieht man, dass das vollständige Lambert'sche Gesetz nicht als gültig sich ergiebt. Andererseits aber gilt das Gesetz vom Cosinus des Emanationswinkels ganz streng und allgemein; während die Abweichungen vom Gesetz des Incidenzwinkels<sup>1)</sup> so merklich und systematisch auftreten, dass an eine Bestätigung desselben nicht gedacht werden kann. Die Werte für die Incidenzwinkel bei constantem Emanationswinkel sind dabei durchschnittlich kleiner als die Lambert'schen, ein Ergebnis, das auch Seeliger und Wiener erhielten. Ein Beleuchtungsgesetz kann demgemäß nie symmetrisch in Bezug auf  $i$  und  $\varepsilon$  sein, wie Messerschmitt ebenfalls findet. Das Resultat, dass das Cosinusgesetz für sich allgemein gilt, scheint bei oberflächlicher Betrachtung in directem Widerspruch mit den bekanntesten bereits erwähnten Untersuchungen zu stehen. Bei genauer Durchsicht derselben ergiebt sich, dass jene Substanzen, bei welchen die Reflexe am geringsten, d. h. die In-

1) Schon Zöllner weist darauf hin (p. 37), dass das Gesetz vom  $\cos i$  nicht so zweifellos richtig ist. J. F. Zöllner, Photometrische Untersuchungen. Leipzig 1865. Verlag von Engelmann.

tensität bei  $+\varepsilon$  gleich der bei  $-\varepsilon$  ist, thatsächlich das Cosinusgesetz mit grosser Annäherung befolgen. Es ist von vornherein nicht anzunehmen, dass Platten, die merklich spiegeln, ein Gesetz befolgen können, das auf derartige Verhältnisse gar keine Rücksicht nimmt. Vielmehr wird hier zum Gesetze für die diffuse Reflexion noch ein Summand kommen müssen, der die normale Reflexion beachtet. Nach diesem ist es einleuchtend, warum ich soviel Wert darauf gelegt habe, die Platten möglichst matt herzustellen; aus den angegebenen Werten sieht man, dass dies in der That auch gut gelungen ist. Bemerkenswert ist, dass es, wie Zöllner und Seeliger gezeigt, bisher noch nicht möglich war, das Cosinus- $\varepsilon$ -Gesetz theoretisch abzuleiten; auch nicht, wenn die Bouguer'sche Vorstellung zu Grunde gelegt wird. Ich kann darin jedoch keinen Grund erblicken an der Thatsache des Bestehens dieses Gesetzes einen Zweifel deshalb zu rechtfertigen. Wie früher erwähnt sprechen die exacten Messungen für das Analogon der strahlenden Wärme auch sehr zu Gunsten des Cosinusgesetzes, während sie ebenfalls das Incidenzgesetz nicht bestätigen.

Das *Lommel'sche Gesetz* ist hierdurch als nicht geltend erwiesen. Eine Reihe von Möglichkeiten, die die Abweichungen erklären können, sind vorhanden und seien im Folgenden kurz erwähnt:

1. Das Gesetz berücksichtigt nur aus dem Inneren der Platte kommende Strahlen, während die Oberflächenreflexion ignoriert wird. Diese ist aber jedenfalls nicht zu vernachlässigen, sondern tritt additiv zu dem Werte für die aus dem Innern kommende Intensität hinzu.

2. Auf Brechung beim Eintritt und Austritt der Strahlen ist keine Rücksicht genommen, vielmehr ist der innere Incidenz- und Emanationswinkel gleich dem äusseren gesetzt. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass thatsächlich Brechung auftritt.

3. Bei der gegebenen Grösse der Teilchen ist man zu der Annahme gezwungen, dass Beugungerscheinungen auftreten. Obwohl bei den Experimenten keine Beugungsbilder sich ermitteln liessen, so ist dadurch ein Einfluss auf die Intensität nicht ausgeschlossen. Ehe die Beugung also vernach-

lässtigt wird, muss die Berechtigung hierzu durch den Versuch oder die Theorie erbracht werden.

4. Es wird die Annahme gemacht, dass nach allen Seiten hin die gleiche Lichtmenge  $l \cdot dw \cdot d\varphi$  zerstreut wird. Für die Vorderseite der Teilchen, das ist die dem Auge des Beobachters zugekehrte, ist dies allerdings durch meine Resultate Seite 32 für Azimute 0 und für  $180^\circ$  bestätigt. Für die Rückseite dagegen darf man sicher annehmen, dass die Grösse  $l' \cdot dw \cdot d\varphi$  kleiner ist als für die Vorderseite.

Messerschmitt will auch auf Polarisationen Rücksicht genommen haben. Als Grund hierfür führt er neben seiner eigenen Violette's<sup>1)</sup> Arbeit über Polarisation durch Emission an. Da dabei jedoch ganz andere Verhältnisse (flüssiges Silber) untersucht wurden, glaube ich nicht, dass dieselbe hier in Frage kommen kann. Vielmehr scheint durch p. 19 bewiesen zu sein, dass tatsächlich keine Polarisation bei Pulvern auftritt.

### III. Zusammenstellung der Resultate.

Das Ergebnis der Versuche für gepresste Pulver von solcher Plattendicke, dass bis zur Rückseite kein merkliches Licht durchdringt, ist folgendes:

1. Natürliches Licht wird bei der diffusen Reflexion nicht polarisiert, vielmehr polarisiert auftreffendes völlig depolarisiert.

2. Die Intensität des unter dem Winkel  $+\varepsilon$  und  $-\varepsilon$  diffus reflectirten Lichts ist gleich; d. h. sie ist in diesem Falle unabhängig vom Azimut; es sind *keine Reflexe* vorhanden [ausser bei  $i = 80^\circ$ ,  $\varepsilon = 60^\circ = 80^\circ$ ] (Lommel'sche Annahme).

3. Das Gesetz für die Emanation bei constanter Incidenz ist unabhängig von der Wellenlänge, d. h. das Diffusionsvermögen ist für Teilchen der gegebenen Grössenordnung ( $= 0,002 \text{ mm}$ ) unabhängig von der Wellenlänge. (Lommel'sche Annahme.)

4. Ein Beleuchtungsgesetz kann nicht symmetrisch sein in Bezug auf  $i$  und  $\varepsilon$ .

5. Die Intensität des diffus reflectirten Lichtes bei constanter Emanationswinkel ändert sich bei geändertem In-

1) J. Violle, Compt. rend. 105. II. p. 111. 1887.

cidenzwinkel nicht proportional dem  $\cos i$ , wie Lambert annimmt.

6. Die Intensität des diffus reflectirten Lichtes bei vollkommen matten Flächen ändert sich bei constantem Incidenzwinkel mit variirendem Emanationswinkel wie der Cosinus desselben, d. h. das *Lambert'sche Emanationsgesetz* gilt für völlig *matte* Substanzen (Pulver) ganz *allgemein vollständig streng*.

7. Infolge der Abweichung vom Cosinus  $i$ -Gesetz gilt das vollständige Lambert'sche Gesetz  $q = \Gamma_1 \cdot d s \cdot \cos i \cdot \cos \epsilon$  nicht; die Abweichungen betrugen zwischen 4,6% und 10%.

Zum Schlusse erfülle ich noch gerne die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Prof. Dr. v. Lommel, Prof. Dr. Seeliger und Prof. Dr. Graetz für die wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

München, Physikal. Inst. d. Univ., im December 1899.

(Eingegangen 4. December 1899.)

**3. Ueber anomale Dispersion im ultraroten Spectralgebiete; von E. Aschkinass.**

(Berliner Habilitationsschrift.)

**I. Einleitung.**

§ 1. Die grosse Entdeckung von Kirchhoff und Bunsen hat uns gelehrt, aus den Spectren glühender Gase und Dämpfe die chemischen Bestandteile der emittirenden Substanzen zu erkennen. Später zeigte insbesondere W. H. Julius, dass auch bei tieferen Temperaturen gewisse Moleculgruppen sich durch charakteristische Streifen in den Absorptionspectren ihren Verbindungen zu erkennen geben. Es ist indessen bisher noch nicht gelungen, einen Zusammenhang zwischen den Wellenlängen solcher Spectralstreifen und den sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Körper aufzufinden. Eine derartige Beziehung würde uns aber zweifellos einen tiefen Einblick in (intra-)molecularare Verhältnisse gewähren.

Wenn wir von diesem Gesichtspunkte aus zunächst die Emissionsspectra glühender Gase betrachten, so dürfte die ungeheure Mannigfaltigkeit der beobachteten Thatsachen es allerdings fürs erste als fast aussichtslos erscheinen lassen, das angedeutete Ziel zu erreichen. Doch beginnt sich in neuester Zeit auch auf diesem Gebiete das Gewirr der Erscheinungen in manchen Punkten zu lösen. Da aber die letztgenannten Phänomene in der Regel — ja vielleicht in allen Fällen<sup>1)</sup> — mit chemischen Veränderungen der Substanz verknüpft sind, bei denen wahrscheinlich weitgehende Dissociationen eintreten, und sich die Körper somit in einem Zustande befinden, in welchem auch ihre übrigen Eigenschaften nur wenig bekannt sind, so mögen jene Spectralerscheinungen von unseren weiteren Betrachtungen ausgeschlossen bleiben.

Beschränken wir uns also auf die Erscheinungen bei tieferen Temperaturen, so kommen in erster Linie die Beobachtungen an Absorptionsspectren in Betracht. Im grossen

1) Vgl. E. Pringsheim, Wied. Ann. 49. p. 347. 1893.

und ganzen zeigt schon die geringere Anzahl von Discontinuitäten dieser Spectra, dass wir es hier wohl mit übersichtlicheren Verhältnissen als wie bei den glühenden Gasen zu thun haben. Wir müssen nun aber scharf unterscheiden zwischen den starken, „metallischen“ Absorptionen und denjenigen von geringerer Intensität. Die ersten sind im Gegensatz zu den anderen dahin zu charakterisiren, dass sie zu anomaler Dispersion Veranlassung geben.

Sämtliche annehmbaren Theorien der Dispersion basiren auf der Grundhypothese, dass ponderable, bez. elektrisch geladene Teilchen der Körper, die als schwingungsfähige Gebilde mit einer bestimmten Eigenperiode begabt sind, durch die Lichtwellen zum Mitschwingen veranlasst werden. Für diejenigen Wellen, für welche Consonanz mit den Körperteilchen besteht, ist dann die Absorption eine besonders hohe und in den entsprechenden Spectralgegendnen tritt anomale Dispersion ein. Die Theorie setzt also jene Wellenlängen mit charakteristischen Bestandteilen der Körper in einen unmittelbaren Zusammenhang.

Zur Erklärung der schwächeren Absorptionen, die sich gleichzeitig in anderen Spectralregionen zeigen, fehlt es aber bislang an einer begründeten Vorstellung. Es liegt zwar nahe, akustische Analogien, wie Obertöne etc., zur Erläuterung heranzuziehen, doch ist es bisher nicht geeglückt, die beobachteten Thatsachen mit derartigen Hypothesen in Einklang zu bringen. Dass aber das gesamte optische Verhalten eines Körpers von den resonirenden Partikeln beeinflusst wird, ergiebt sich aus der Thatsache, dass die Werte der Brechungsexponenten in der gesamten Ausdehnung des Spectrums in hervorragendem Maasse von der Grösse der Wellenlängen abhängen, für welche anomale Dispersion vorhanden ist.

Die Theorie lässt nun zwar in ihrer allgemeinen Gestalt für jeden Körper beliebig viele Gattungen von Elementarteilchen mit je einer anderen Eigenperiode zu; so weit aber die bisherigen Beobachtungen reichen, hat sich gezeigt, dass die Erscheinungen sich unter der Annahme einer ganz geringen Zahl solcher Partikelgruppen im völligen Einklange mit der Theorie darstellen lassen.

Alle diese Umstände lassen die Vermutung nicht un-

begründet erscheinen, dass sich am ehesten für die Wellenlängen der *metallischen* Absorptionen Beziehungen zu sonstigen Eigenschaften der Körper ergeben dürften. Diese Erwägung hat mich veranlasst, für eine Anzahl Substanzen die Stellen ihrer anomalen Dispersion im Spectrum zu bestimmen.

§ 2. Obwohl nämlich gerade in neuerer Zeit die Erscheinungen und die Theorie der anomalen Dispersion, im Zusammenhange mit der elektromagnetischen Lichttheorie und den Versuchen über Strahlen elektrischer Kraft, ein erhöhtes Interesse gewonnen haben, ist das auf diesem Gebiete bisher vorliegende Beobachtungsmaterial doch nur ein äusserst spärliches zu nennen. Und doch müssen wir annehmen, dass ein jeder Körper an irgendwelchen Stellen des Spectrums anomale Dispersion zeigen wird. Seit längerer Zeit ist diese Erscheinung im sichtbaren Gebiete erforscht worden und zwar für eine kleine Anzahl Substanzen von zumeist höchst complicirter Zusammensetzung. Erst neuerdings haben Untersuchungen im ultraroten Spectrum einige weitere Körper in ihrem diesbezüglichen Verhalten kennen gelehrt. Unter diesen Umständen können die im folgenden mitzuteilenden Ergebnisse fürs erste nicht viel mehr als eine Bereicherung des Beobachtungsmateriales bieten. Doch liefern sie gleichzeitig in mancher Hinsicht eine weitere Bestätigung der elektromagnetischen Dispersionstheorie.

## II. Vorversuche.

§ 3. Die Messungen beziehen sich sämtlich auf das ultrarote Spectralgebiet. Die elektromagnetische Theorie führt zu der Schlussfolgerung, dass in diesen Gegenden anomale Dispersionen eintreten müssen, wenn der aus der Cauchy'schen Formel für unendlich lange Wellen extrapolierte Wert des Brechungsexponenten nicht mit der Wurzel aus der Dielektrizitätsconstanten übereinstimmt.<sup>1)</sup> Dieser Satz bietet einen Fingerzeig für die Auswahl der Substanzen, von deren Untersuchung sich ein positives Resultat erwarten lässt. Bislang ist jedoch das ultrarote Spectrum nur bis zu einer gewissen Grenze unseren Messungen zugänglich, da weiterhin die Intensität aller Strahlungsquellen unmessbar klein wird. Wie von

1) Vgl. H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 238. 1892.

Hrn. Rubens und mir gezeigt wurde, lässt sich bei Anwendung der empfindlichsten Hülfsmittel das Spectrum noch bis etwa  $60 \mu$  verfolgen<sup>1)</sup>, während ein weiteres Vordringen vor der Hand kaum möglich zu sein scheint.<sup>2)</sup> Bei der Auswahl der zu untersuchenden Substanzen hat man sich daher von folgenden Erwägungen leiten zu lassen: Zunächst können nur solche Körper in Betracht kommen, für welche sich das Maxwell'sche Gesetz durch eine Extrapolation aus optischen Messungen nicht verifizieren lässt. Für diese bestimme man den Brechungsexponenten bei einer möglichst grossen Wellenlänge, etwa  $50-60 \mu$ . Ergiebt sich dabei ein höherer Wert als ihn die auf Grundlage optischer Messungen aufgestellte Cauchy'sche Formel für die betreffende Wellenlänge liefert, so darf man folgern, dass bereits in einem der Messung zugänglichen Spectralgebiete anomale Dispersion vorhanden ist; ferner erkennt man auch, dass die Lage derselben bei relativ kurzen Wellen zu suchen ist, falls der auf jene Weise beobachtete Wert des Brechungsexponenten sich nur noch wenig von der Wurzel aus der Dielektricitätsconstanten unterscheidet. Um nun schliesslich die genauen Werte der Wellenlängen festzustellen, bei denen die Anomalie eintritt, ist es am praktischsten, das Reflexionsvermögen der betreffenden Substanzen zu untersuchen: mit anomaler Dispersion und Absorption ist ja in allen Fällen auch eine erhöhte Reflexion verbunden. Um die Untersuchungen aber auf langwellige Spectralregionen ausdehnen zu können, in welchen die vorhandenen Energiemengen nur geringfügige sind, ist es eine unerlässliche Vorbedingung, möglichst ausgedehnte Flächen der betreffenden Körper zur Verfügung zu haben. Hieraus erwächst eine weitere Beschränkung für die Auswahl geeigneter Materialien. In Anbetracht aller dieser Umstände befassen sich die folgenden Untersuchungen zunächst mit den vier Substanzen: Marmor, Kalkspat, Gyps und Alaun.

§ 4. Lässt man die Gesamtemission eines Auer'schen Brenners fünfmal an Steinsalz reflectiren, so erhält man eine Reststrahlung, deren Wellenlänge früher zu  $51,2 \mu$  bestimmt wurde.<sup>3)</sup> Durch Vergleichung mit einem Silberspiegel wurde

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, *Wied. Ann.* **65**. p. 241. 1898.

2) *I. c.* **67**. p. 459. 1899.

3) *I. c.* **65**. p. 241. 1898.

für diese Strahlen das Reflexionsvermögen der genannten Substanzen ermittelt und hieraus nach der Fresnel'schen Formel der Brechungsexponent  $n$  berechnet. Es ergaben sich für  $n$  die folgenden Werte (Tab. I), denen die Wurzeln aus den Dielektrizitätsconstanten  $K^1$ ) zur Seite gestellt sind.

Tabelle I.

	$n$	$\sqrt{K}$		$n$	$\sqrt{K}$
Marmor	3,0	— <sup>2)</sup>	Gyps	2,6	2,25
Kalkspat	2,7	2,90 <sup>3)</sup>	Alaun	2,5	2,58

Die Werte von  $n$  zeigen innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Uebereinstimmung mit  $\sqrt{K}$ , sodass die weitere Untersuchung der Substanzen mit genügender Aussicht auf einen Erfolg begonnen werden konnte.

§ 5. Die zuverlässigste Methode, um die Lage der vermuteten Reflexionsmaxima aufzufinden, wäre jedenfalls die, bis etwa  $60 \mu$  ein prismatisches Spectrum zu entwerfen und Schritt für Schritt das Reflexionsvermögen zu verfolgen. Leider fehlt es aber für das ganze Gebiet jenseits  $20 \mu$  an einer geeigneten Prismensubstanz, da keine Stoffe bekannt sind, welche hier noch hinreichende Durchlässigkeit und gleichzeitig eine merkliche Dispersion besitzen. Es wurde daher in folgender Weise verfahren, um zunächst eine rohe Orientirung über die ungefähre Lage der selectiven Reflexionen zu gewinnen.

Lässt man die Gesamtstrahlung einer Energiequelle mehrmals an Oberflächen der gleichen Substanz reflectiren, so muss die restirende Intensität eine wesentlich andere spectrale Zusammensetzung zeigen als die ursprüngliche, wenn für irgendwelche Wellenlängen selective Reflexionen vorhanden sind. So

1) Die Zahlenwerte von  $K$  sind der Arbeit des Hrn. Starke entnommen. Vgl. Wied. Ann. **60**. p. 629. 1897.

2) Für die Dielektrizitätconstanten des Marmors finden sich in der Literatur keine Angaben. Man darf wohl aus den Zahlen unserer Tab. I schliessen, dass sich dieselbe nicht wesentlich von der des Kalkspates unterscheiden dürfte, der die gleiche chemische Zusammensetzung aufweist.

3) Die benutzte Kalkspatfläche war die eines natürlichen Spaltungsstückes; daher ist für  $K$  der Mittelwert aus den Dielektrizitätconstanten senkrecht und parallel zur Axe benutzt worden.

behält man bei einer genügend grossen Anzahl von reflectirenden Flächen ausschliesslich Strahlen derjenigen Bezirke übrig, für welche anomale Dispersion besteht.<sup>1)</sup> Im vorliegenden Falle wurde aber zunächst eine möglichst geringe Zahl solcher Spiegel in Anwendung gebracht, da anderenfalls anomale Absorptionsstreifen von mässiger Stärke und grosser Wellenlänge der Beobachtung entgehen würden. Absorptionen, die zu anomaler Dispersion Veranlassung geben, brauchen nämlich nicht notwendig so intensiv zu sein, um Reflexionen von der Höhe zu bedingen, wie sie z. B. beim Quarz, Steinsalz, Sylvin etc. beobachtet wurden. Für Wellen von  $61 \mu$ , die durch fünfmalige Reflexion an Sylvin erhalten wurden, ergab sich z. B. das Reflexionsvermögen derselben Substanz zu 80 Proc. Wäre dasselbe aber nur etwa halb so gross gewesen, so hätte die restirende Energie nur den 32. Teil der thatsächlich beobachteten betragen und wäre somit zu gering gewesen, um eine nähere Untersuchung dieser Strahlen zu ermöglichen. Wegen des enormen Ueberwiegens der kurzwelligen Energie in der Emission unserer Wärmequellen ist man aber dennoch gezwungen nicht unter ein gewisses Minimum in der Zahl der reflectirenden Flächen hinunterzugehen. Es erweist sich am vorteilhaftesten, im allgemeinen zuerst drei solcher Spiegel zu benutzen.

Um nun zunächst auf qualitativem Wege ein Urteil über die spectrale Zusammensetzung der restirenden Strahlung zu gewinnen, wurde die procentische Absorption derselben durch Platten von Quarz, Flussspat und Steinsalz (die Dicke der letzteren betrug bez. 1,6 und 4 mm) untersucht, deren Durchlässigkeitsgrenzen von früher her bekannt sind. Dieselben sind angenähert für Quarz  $5 \mu$ , für Flussspat  $11 \mu$ <sup>2)</sup> und für Steinsalz  $22 \mu$ . Ein viel präziseres Urteil liess sich aber erlangen durch Combination von Absorptions- und Reflexionsmessungen an verschiedenen Substanzen.

§ 6. Die hierbei angewandte Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie die von Hrn. Rubens und mir

1) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60. p. 418. 1897.

2) Es mag an dieser Stelle unberücksichtigt bleiben, dass sowohl Quarz wie Flussspat für sehr lange Wellen wieder eine schwache Durchlässigkeit besitzen.

früher benutzte.<sup>1)</sup> Ein Auer'scher Brenner (*ohne Zugglas*) *A* befand sich vor dem Spalte  $s_1$  des Spiegelspectrometers  $s_1, \varrho_1, \varrho_2, s_2$  (vgl. Fig. 1). Ein Bild von  $s_1$  entstand auf dem zweiten Spalte  $s_2$ ; die Breite von  $s_1$  und  $s_2$  betrug stets 1 cm,

ihre Höhe 4 cm. Auf dem Wege zwischen den Hohlspiegeln  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  erfuhren die parallel gemachten Strahlen eine Reflexion an einem auf dem Spectrometertischchen aufgestellten silbernen Planspiegel *R*. Nach ihrem Austritt aus dem Spalt  $s_2$  wurden sie an den Flächen  $F_1$  bis  $F_3$  reflectirt und dann von dem grossen Concavspiegel  $\Sigma$  (Oeffnung = 12 cm, Brennweite

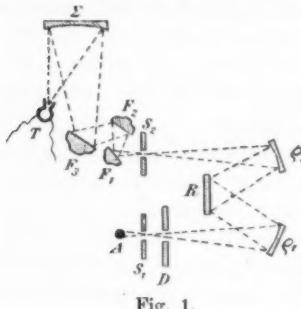


Fig. 1.

= 15 cm) auf die Rubens'sche Thermosäule *T* concentrirt. Bei *D* befand sich ein Diaphragma und vor demselben eine Vorrichtung zur Einschaltung der absorbirenden Platten. Zur Bestimmung der Reflexionen wurde der Silberspiegel *R* durch die zu untersuchenden Substanzen ersetzt. Die Justirung derselben geschah in der Weise, dass das Bild einer bei  $s_1$  befindlichen festen Marke mit einer ebensolchen bei  $s_2$  zur Coincidenz gebracht wurde. Die einzelnen Teile des ganzen Strahlenweges waren durch geeignete (in der Figur nicht mitgezeichnete) Diaphragmen sorgfältig gegeneinander abgeschirmt.

§ 7. Zunächst wurden mit dieser Versuchsanordnung die Durchlässigkeiten für die freie Gesamtstrahlung des Auer'schen Brenners (d. h. nach viermaliger Reflexion desselben an den Silberspiegeln  $\varrho_1, R, \varrho_2, \Sigma$ ) ermittelt. Zu diesem Zwecke befand sich zwischen  $s_2$  und  $\Sigma$  an Stelle der in der Figur gezeichneten drei Flächen  $F_1 - F_3$  nur ein einziger silberner Planspiegel.<sup>2)</sup>

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 65. p. 241. 1898.

2) Derselbe bewirkt allerdings auch seinerseits eine geringe Modification der spectralen Zusammensetzung, da Silber die Strahlen von sehr kleiner Wellenlänge wesentlich schwächer reflectirt als die übrigen, für welche sein Reflexionsvermögen überall gleich 100 Proc. gesetzt werden darf; indessen kann dieser Umstand die vorliegenden Resultate nicht merklich beeinflussen.

Um bei diesen Messungen die Galvanometerausschläge auf ein geeignetes Maass zu reduciren, musste ein Widerstand von 1000 Ohm in den Stromkreis der Thermosäule eingeschaltet werden.

Die folgenden Zahlen geben die beobachteten Durchlässigkeiten wieder:

durch Quarz	Flussspat	Steinsalz
43 %	73 %	88 %

Tab. II. enthält in analoger Weise die prozentischen Durchlässigkeiten der nach dreimaliger Reflexion an Marmor, Gyps und Alaun restirenden Strahlung. Für Kalkspat konnten gleichartige Versuche nicht angestellt werden, da mir drei genügend grosse Stücke nicht zur Verfügung standen.

Tabelle II.

Substanz der drei Spiegel $F_1 - F_3$	Proc.-Durchlässigkeit durch		
	Quarz	Flussspat	Steinsalz
Marmor	5	53	62
Gyps	1	65	88
Alaun	4	48	85

Wir erkennen in allen drei Fällen eine deutliche Aenderung der spectralen Zusammensetzung.

§ 8. Der Gang der weiteren Beobachtungen ist aus folgenden Darlegungen ersichtlich. Es sei die Intensität des nach dreimaliger Reflexion an einer Substanz  $A$  übrigbleibenden Strahlengemisches gleich  $J$ . Eine Platte aus einem beliebigen Material  $B$  lasse hiervon den Betrag  $i$  hindurch. Wir wollen voraussetzen, dass diese Platte  $B$  erst von einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_1$  des ultraroten Spectrums an ein merkliches Absorptionsvermögen besitzt, und dass jenseits einer etwas grösseren Wellenlänge  $\lambda_2$  vollkommene Undurchlässigkeit besteht. Diese Annahme entspricht den thatsächlichen Verhältnissen bei den von uns benutzten Probeplatten aus Quarz, Flussspat und Steinsalz, wenn wir davon absehen, dass die beiden erstgenannten Substanzen für sehr lange Wellen wieder eine geringe Durchlässigkeit besitzen. Die angenäherten Werte jener Grenzwellenlängen sind folgende:

Für die 1 mm dicke Quarzplatte:  $\lambda_1 = 3\mu$ ,  $\lambda_2 = 5\mu$ ,  
 „ „ 6 „ „ Flusspatplatte:  $\lambda_1 = 8\mu$ ,  $\lambda_2 = 11\mu$ ,  
 „ „ 4 „ „ Steinsalzplatte:  $\lambda_1 = 15\mu$ ,  $\lambda_2 = 22\mu$ .

Die Wellenlängen der hindurchgelassenen Strahlen sind demnach kleiner als  $\lambda_2$ . Ihre Intensität hat aber beim Durchgang durch die Platte *B* eine Schwächung erlitten durch die zwei Reflexionen an deren Oberflächen. Der Coefficient dieser Reflexionen ergiebt sich aus dem mittleren Brechungsexponenten von *B* für die betreffenden kurzwelligen Strahlen oder kann durch directe Messung ermittelt werden. Seine gesammte Grösse sei gleich *r*. Die Intensität der durch die Platte *B* hindurchgehenden Strahlen war mithin vor dem Eintreten des Reflexionsverlustes gleich  $i/(1-r)$ . Es lässt sich demnach die gesammte ursprüngliche Energie *J* in zwei Teile zerlegen, nämlich in die Intensität  $i/(1-r)$ , deren Wellenlängen  $\lambda$  kleiner sind als  $\lambda_2$ , und  $J - i/(1-r)$ , deren Wellenlängen grösser sind als  $\lambda_1$ .

Wir lassen nunmehr die Strahlung *J* an irgend einem Körper *C* reflectiren, indem wir denselben auf das Spectrometerthäschchen bei *R* (vgl. Fig. 1) aufsetzen. Hierdurch sinkt die Intensität *J* auf die Grösse *E*. Durch Einschaltung der zuvor benutzten Platte *B* wird dieser Wert weiter verringert bis auf *e*. Jetzt können wir wieder, in analoger Weise wie vorher, *E* zerlegen in einen Strahlungsanteil  $e/(1-r)$ , der einen Spectralbereich umfasst, in welchem  $\lambda < \lambda_2$ , und in  $E - e/(1-r)$ , für welchen  $\lambda > \lambda_1$ .

Hieraus ergiebt sich das procentische Reflexionsvermögen des angewandten Spiegelis *C* für die erste der beiden Strahlengattungen zu

$$R_1 = 100 \frac{e}{i} \dots (\lambda < \lambda_2)$$

und für die zweite zu

$$R_2 = 100 \frac{\frac{e}{1-r}}{\frac{i}{J - \frac{e}{1-r}}} \dots (\lambda > \lambda_1).$$

Auf diese Weise sind die Zahlenwerte der Tab. III—V ermittelt worden. Die Ueberschriften der folgenden Abschnitte bezeichnen die Substanzen *A*, an denen eine dreimalige Re-

flexion der vom Auer'schen Brenner kommenden Strahlung stattgefunden hat. In der ersten Horizontalreihe der Tabellen sind jedesmal die Platten *B* angegeben, deren Durchlässigkeit geprüft wurde; die erste Verticalreihe enthält die Substanzen *C*, deren Reflexionswerte  $R_1$  und  $R_2$  verzeichnet sind. An den Stellen, an denen keine Zahlen eingetragen sind, waren die betreffenden Galvanometerausschläge so klein, dass sich zuverlässige Resultate nicht berechnen liessen.

In der Discussion der Beobachtungsdaten wird die Bezeichnung „Reihe“ für die horizontale, der Ausdruck „Columne“ für die verticale Anordnung in den Tabellen gebraucht.

#### Marmor.

§ 9. Das verwendete Material stammte vom Pentelikon und bestand aus möglichst reinen weissen Stücken, die auf einer Seite polirt wurden.

Tabelle III.

		Quarz	Flusspat	Steinsalz
Quarz	$R_1$	—	5	6
	$R_2$	13	22	28
Flusspat	$R_1$	—	4	4
	$R_2$	28	58	72
Marmor	$R_1$	—	31	30
	$R_2$	42	52	61
Kalkspat	$R_1$	—	42	41
	$R_2$	48	51	57

Der Marmor selbst zeigt hiernach in Bezug auf seine eigene Reststrahlung für jeden der beiden Intensitätsanteile, in die wir dieselbe zerlegen können, wenn wir die Durchlässigkeit durch Steinsalz beobachten, ein hohes Reflexionsvermögen. Dieser Umstand könnte zunächst dahin gedeutet werden, dass die Strahlen, für welche selective Reflexion besteht, ausschliesslich dem Spectralgebiete angehören, in welchem Steinsalz ein unvollkommenes Absorptionsvermögen besitzt (zwischen  $\lambda_1 = 15 \mu$  und  $\lambda_2 = 22 \mu$ ). Dieser Fall liegt aber thatsächlich nicht vor; denn die Prüfung mit der Flusspatplatte zeigt ganz gleichartige Verhältnisse. Wo aber Steinsalz unvollkommen

absorbirt, ist Flussspat total undurchlässig und die Wellen, die von letzteren nur teilweise absorbirt werden, gehen durch Steinsalz noch ungeschwächt hindurch. Wir haben es demnach mit wenigstens zwei Streifen anomaler Dispersion zu thun: der erste liegt unterhalb  $11\text{ }\mu$ , der zweite oberhalb  $15\text{ }\mu$ . Berücksichtigen wir noch die äusserst schwache Durchlässigkeit des Quarzes in Gemässheit der Tab. II und ferner die geringe Grösse der Quarzreflexion für die durch Flussspat hindurchgehenden Strahlen ( $R_1 = 5$ ), so haben wir die Lage des ersten Streifens zwischen  $5$  und  $8\text{ }\mu$  zu erwarten.

Wir erkennen, dass der zweite Streifen der intensivere ist, da die Werte von  $R_2$  in der Marmorreihe wesentlich höhere sind als diejenigen von  $R_1$ . Da nun der Flussspat den langwelligeren Strahlungsanteil in der Steinsalzcolumne mit 72 Proc. reflectirt, so haben wir den den längeren Wellen angehörigen Streifen nahe bei  $24,4\text{ }\mu$  zu erwarten; denn diese Wellenlänge wurde früher für die Reststrahlen des Flussspates ermittelt.<sup>1)</sup> Mit der Existenz eines anomalen Spectralgebietes von grosser Wellenlänge stehen auch die hohen  $R_2$ -Werthe der Quarzreihe im Einklang.

Wir bemerken ferner in unserer Tabelle, dass die  $R_2$ -Werte in der Flussspatcolumne sämtlich kleiner sind als in der Steinsalzcolumne. Ein derartiger Unterschied war von vornherein zu erwarten; denn wir haben es ja mit einem Strahlengemisch zu thun, in welchem auch diejenigen Wellen noch in gewissem Betrage vorhanden sind, für die der Marmor kein selectives Reflexionsvermögen aufweist. Ein gewisser Teil dieser „falschen“ Strahlen muss daher von Flussspat absorbirt werden, ohne im Steinsalz eine Schwächung zu erleiden. Die bezeichneten Differenzen der zweiten und dritten Columnen sind aber doch zu bedeutend, als dass sie allein durch diesen Umstand erklärt werden könnten. Ausserdem müssten sich, wenn die eben erwähnte Deutung zutreffend wäre, die  $R_1$ -Werthe der nämlichen Columnen im umgekehrten Sinne und, da  $R_1 < R_2$ , in noch höherem Maasse unterscheiden, sodass sie in der zweiten Columnen grösser wären als in der dritten. Dies ist aber keineswegs der Fall. Unter diesen Umständen ist es wahr-

1) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, p. 418. 1897.

scheinlich, dass noch ein dritter schwacher Streifen existirt in einem Gebiete, in welchem nur der Flussspat, nicht aber Steinsalz undurchlässig ist, also etwa zwischen 10 und  $20\mu$ .

Weiter unten wird sich zeigen, dass die hier ausgesprochenen Voraussagungen durch die exacten Messungen vollkommen bestätigt werden.

Die für Kalkspat in der letzten Reihe mitgeteilten Zahlen stimmen sehr nahe mit denen von Marmor in der dritten Reihe überein. Wir dürfen daraus schliessen, dass diese beiden Substanzen, die in ihrer chemischen Zusammensetzung übereinstimmen, auch bezüglich ihrer anomalen Absorptionen keine wesentlichen Unterschiede gegeneinander aufweisen.

#### Gyps.

§ 10. Von der Firma R. Fuess-Steglitz erhielt ich drei sehr schöne, vorderseitig polierte, bis 100 qcm grosse Krystallplatten. Da nach Tab. I die erhaltenen Reststrahlen bis auf 1 Proc. durch Quarz geschwächt wurden, so konnte für die Reflexionsbeobachtungen die Prüfung mit der Quarzplatte entbehrlich werden. Tab. IV enthält daher nur die zwei Columnen „Flussspat“ und „Steinsalz“.

Tabelle IV.

	Flussspat	Steinsalz		Flussspat	Steinsalz		
Quarz	$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	87 84	84 —	Marmor	$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	10 10	10 —

Es sind in obiger Tabelle nur die Reflexionsmessungen an Quarz und Marmor wiedergegeben, da sich aus den Beobachtungen an anderen Substanzen keine neue Thatsache entnehmen liess. Aus den mitgeteilten Daten ersehen wir, dass eine Stelle anomaler Dispersion ziemlich genau bei den Wellenlängen liegen muss, bei denen auch der Quarz eine solche aufweist. Und zwar können von den drei Quarzstreifen nur die beiden bei  $8,50$  und  $9,02\mu$  in Frage kommen. Andernfalls wäre nämlich die Durchlässigkeit des Steinsalzes (vgl. Tab. II) für unsere Strahlen eine geringere, da der dritte Quarzstreifen bei  $20,75\mu$  gelegen ist. Mit jenem Resultat steht auch die Thatsache nicht im Widerspruch, dass

in der Flussspatcolumne die  $R_1$  und  $R_2$ -Werte von der gleichen Grössenordnung sind; denn bei  $9\mu$  besitzt Flussspat bereits ein erhebliches, aber kein totales Absorptionsvermögen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Gyps noch einen ganz schwachen Streifen bei längeren Wellen besitzt in einem Gebiete, in dem das Steinsalz bereits absorbiert. Die Durchlässigkeit dieser Substanz war nämlich für die dreimal an Gyps reflectirte Strahlung nach Tab. II 88 Proc., also nicht grösser als für die directe Strahlung (vgl. p. 49). Wenn die erstere aber fast ausschliesslich aus Wellen von ca.  $9\mu$  bestände, so könnte die Schwächung im Steinsalz höchstens 8 Proc. — infolge des Reflexionsverlustes — betragen. In Wirklichkeit ist die Schwächung also ein wenig grösser; indessen sind die vorhandenen Unterschiede zu klein, um zuverlässige Werte für  $R_2$  in der zweiten Columne berechnen zu können.

Für Marmor finden wir hier (bei einer Wellenlänge von ca.  $9\mu$ ) Reflexionswerte von 10 Proc. Diese Beobachtung befindet sich in guter Uebereinstimmung mit unserem früheren Resultat, dass der erste Marmorstreifen zwischen 5 und  $8\mu$  gelegen sein muss.

#### Kali-Alaun.

§ 11. Der Kali-Alaun kommt zwar in der Natur im klaren krystallischen Zustande vor, doch ist es sehr schwierig, solche Stücke in beträchtlicher Grösse zu erhalten. Ich benutzte daher das künstlich hergestellte Material und wählte aus einer grösseren Anzahl von Stücken, nachdem dieselben durchsägt waren, diejenigen aus, welche die wenigsten Risse und Löcher aufwiesen. Auch die weitere Bearbeitung, das Schleifen und Poliren, wurde von mir selbst vorgenommen.

Tabelle V.

	Flussspat	Steinsalz		Flussspat	Steinsalz
Alaun $\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	30	28	Marmor $\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	8	8
	28	—		8	—
Quarz $\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	64	63	Gyps $\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	46	38
	50	—		28	—

Besonders intensiv sind die Reflexionen am Quarz und am Gyps. Wir befinden uns also wiederum in der Nähe von  $9\text{ }\mu$ . Auch hier liegt möglicherweise — gemäss einer analog der beim Gyps (p. 54) angestellten Betrachtung — noch ein sehr schwacher Streifen im Gebiete der Steinsalzabsorption.

### III. Bestimmung der Wellenlängen.

§ 12. Zur genauen Wellenlängenbestimmung der selectiven Reflexionen werden wir am vorteilhaftesten ein Steinsalzprisma benutzen, soweit es sich um Spectralgebiete handelt, in denen diese Substanz noch nicht absorbirt. Im Bereiche längerer Wellen werden wir den Streifen des Marmors nach der Methode der Reststrahlen im Gitterspectrum auffinden können. Für Gyps und Alaun konnte die Existenz solcher langwelligen Streifen nicht mit volliger Gewissheit festgestellt werden. Die Möglichkeit einer eventuellen Wellenlängenmessung nach der letztgenannten Methode ist daher in diesen Fällen ausgeschlossen, da die Reflexionen zu schwach sind, um genügende Energiemengen zu liefern.

Zunächst seien die mit dem Beugungsgitter ausgeführten Messungen mitgeteilt. Die in Fig. 1 dargestellte Anordnung wurde zu dem Ende in der Weise modifizirt, dass hinter  $F_3$  noch eine vierte Marmorfläche eingeschaltet wurde, sodass die Strahlen eine viermalige Reflexion an dieser Substanz erfuhren, bevor sie auf die Thermosäule gelangten. Hierdurch wurde eine grössere Reinheit dieser Reststrahlen erzielt. Ferner wurde der Spectrometerarm  $s_1, \varrho_1$  herumgedreht, sodass  $s_1$  und  $\varrho_1$  ihre frühere Stellung gegeneinander vertauschten. Vor  $s_1$  befand sich wieder ein Auer'scher Glühkörper, der zusammen mit dem Collimatorarm  $s_1, \varrho_1$  bewegt wurde. Auf dem Tischchen des Spectrometers befand sich statt des Spiegels  $R$  das bei früheren Untersuchungen mehrfach benutzte Gitter aus parallel gespannten Silberdrähten (Constante = 0,3716 mm), welches nur Bilder ungerader Ordnungszahl liefert. Die Breite der Spalte  $s_1$  und  $s_3$  wurde auf je 3 mm reducirt.

In Fig. 2 ist eine der ausgeführten Versuchsreihen graphisch dargestellt. In üblicher Weise bedeuten die Ordinaten die beobachteten Galvanometerausschläge, die Abscissen die am

Teilkreise abgelesenen Stellungen des drehbaren Spectrometer-arms. Wir erkennen auf beiden Seiten des Centralbildes je zwei Maxima: für die Lage des stärker abgelenkten ergab sich als Mittelwert aller Beobachtungen die Wellenlänge  $29,4 \mu$  (Ablenkung  $\delta = 4^\circ 32'$ ), für das andere  $6,7 \mu$  ( $\delta = 1^\circ 2'$ ). Die Lage des letzteren sollte, wie oben gesagt, auch im prismatischen Spectrum aufgesucht werden, in welchem die Beobachtungen mit noch grösserer Genauigkeit ausgeführt werden

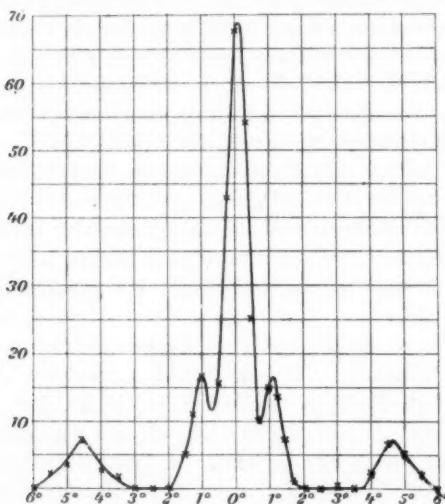


Fig. 2.

können. An dieser Stelle concentrirt sich daher das Hauptinteresse auf das zweite Beugungsbild bei  $29,4 \mu$ .

Wir hatten oben bemerkt, dass die Lage dieses Absorptionsstreifens sich nahe bei  $24,4 \mu$  finden muss, da der von Steinsalz absorbierte Anteil der nach dreimaliger Marmorreflexion resultierenden Strahlung mit 72 Proc. von Flussspat reflectirt wurde (vgl. Tab. III). In der nunmehr benutzten Anordnung haben wir die Strahlen durch eine vierte Reflexion an Marmor noch weiter gereinigt, und bei Anstellung eines analogen Reflexionsversuches mit Flussspat ergab sich jetzt, dass diese Substanz die von Steinsalz absorbierten Strahlen sogar mit 86 Proc. reflectirte.

Es besteht somit eine scheinbare Discrepanz zwischen der hier gefundenen Wellenlänge  $29,4 \mu$  und derjenigen von  $24,4 \mu$ , die früher von den Herren Rubens und Nichols als diejenige der Reststrahlen des Flussspates angegeben wurde. Nun sagen die genannten Autoren (l. c.) aber selbst, dass das von ihnen beobachtete Maximum wahrscheinlich aus zwei gesonderten Erhebungen besteht; der eigenartige Energieabfall in den l. c. wiedergegebenen Beugungsbildern deutete auf das Vorhandensein eines zweiten Streifens bei einer etwas grösseren Wellenlänge. Die Realität eines solchen Maximums in der Nähe von  $30 \mu$  befände sich demnach im völligen Einklang mit meinen Untersuchungen am Marmor.<sup>1)</sup>

§ 13. Zu den weiteren Messungen, die behufs Ermittelung der ausgezeichneten Wellenlängen angestellt wurden, bediente ich mich der folgenden, auch von anderen Autoren früher benutzten Methode: Es wurde in dem Spectrum eines Steinsalzprismas die Verteilung des Reflexionsvermögens der betreffenden Substanz mit derjenigen des Silbers verglichen. Die auf diese Weise erhaltenen relativen Beträge sind aber von ca.  $4 \mu$  an mit den absoluten Reflexionswerten identisch, da die Reflexion des Silbers jenseits dieser Wellenlänge überall eine totale ist. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Strahlen der Wärmequelle  $Z$  wurden von dem grossen Hohlspiegel  $\Sigma$  — demselben, der schon in der vorigen Anordnung (Fig. 1) zur Anwendung gekommen war — auf den Collimatorspalt  $s_1$  des Spiegelspectrometers  $s_1, \varrho_1, \varrho_2, s_2$  concentrirt; bevor sie aber dorthin gelangten, erfuhren sie eine Reflexion bei  $M$  unter einem Einfallswinkel von ungefähr  $23^\circ$ . Auf dem

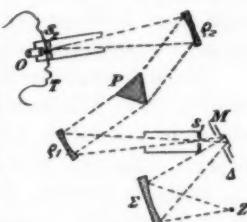


Fig. 3.

1) *Zusatz:* Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung hat Hr. Rubens die früheren Messungen an Flusspat mit den jetzigen, verbesserten Hülfsmitteln wiederholt. Es zeigte sich thatsächlich, dass das Gebiet der hohen Reflexionen sich um ein Beträchtliches über  $24 \mu$  hinaus erstreckt und bei  $24,0 \mu$  und  $31,6 \mu$  zwei maximale Erhebungen aufweist (H. Rubens, Wied. Ann. 69. p. 576. 1899).

Spectrometertischchen befand sich ein Steinsalzprisma  $P$  von  $60^{\circ} 2'$  brechendem Winkel und 36 qcm grossen Seitenflächen. Das Ocularrohr enthielt die „lineare“ Thermosäule  $T$  und unmittelbar vor derselben den Spalt  $s_2$ , auf welchem ein scharfes Bild von  $s_1$  entstand. Die Breite beider Spalte betrug stets  $\frac{1}{2}$  mm. Die Vorrichtung bei  $M$  bestand aus einer verticalen Schlittenführung, längs deren sich eine starke Messingplatte bewegen konnte. Die letztere war auf der Vorderseite mit Russ geschwärzt, auf der Rückseite plan geschliffen und besass zwei kreisrunde Ausschnitte von je 2 cm Durchmesser. In zwei bestimmten Stellungen der Platte, die durch Anschläge fixirt waren, befand sich je einer dieser Ausschnitte genau hinter der Oeffnung des Diaphragmas  $A$ . Ein Silberspiegel und ein polirtes Stück der zu untersuchenden Substanz waren hinter jenen Löchern an die Messingplatte festgekittet, sodass in je einer Stellung des Schlittens die Reflexion der Strahlen nur an einem dieser beiden Spiegel stattfand.

Als Wärmequelle diente bei diesen Messungen der Zirkonbrenner. Pro Flächeneinheit ist die Emission desselben nämlich eine wesentlich höhere als die des Auer'schen Glühkörpers. Die grosse Ausdehnung, die die strahlende Fläche des letzteren besitzt, bewirkte zwar, dass seine Anwendung bei den früheren Versuchen sich als zweckmässiger erwies; bei der soeben beschriebenen Anordnung kann dieser Vorteil aber naturgemäss nicht ausgenutzt werden. Ausserdem verdient der Zirkonbrenner im Gebiete kurzer Wellen den Vorzug vor dem Auer'schen, weil die zeitlichen Schwankungen seiner Emission wesentlich geringere sind. Bei grossen Wellenlängen dagegen ist die Constanz aller unserer Energiequellen eine vortreffliche, weil sich hier die Intensität der Strahlung relativ sehr wenig mit der Temperatur ändert.

Der drehbare Arm  $\rho_2 s_2$  des Spectrometers, der die Thermosäule trug, wurde im Spectrum herumgeführt und seine Einstellungen am Teilkreis abgelesen. Das Prisma  $P$  wurde in der Stellung fixirt, für welche die Ablenkung der  $D$ -Linie ein Minimum war; diese Justirung wurde mittels eines hinter der Thermosäule befindlichen Oculars  $O$  vorgenommen, während der Spalt  $s_1$  mit Natriumlicht beleuchtet wurde. Die den abgelesenen Ablenkungen entsprechenden Wellenlängen sind nach

den vorliegenden Bestimmungen der Steinsalzdispersion berechnet worden.<sup>1)</sup>

Die bei grösseren Wellenlängen im prismatischen Spektrum nicht zu vermeidende diffuse kurzwellige Energie konnte durch Einschaltung einer Quarzplatte in den Strahlengang als solche erkannt und zur Ermittelung der wahren Reflexionswerte in gehöriger Weise in Rechnung gezogen werden.

Beim Beginn und am Ende der Beobachtungen wurden zur Prüfung der exacten Justirung des Schlittens *M* die Reflexionen zweier Silberspiegel miteinander verglichen. Es ergab sich in beiden Fällen eine gegenseitige Differenz der Ausschläge von nur 1 Proc. Sämtliche Messungen wurden in entsprechendem Maasse corrigirt.

Die Beobachtungsresultate sind in den folgenden Figg. 4 bis 6 in graphischer Weise wiedergegeben. Als Abscissenaxe ist die Scala der Wellenlängen (in  $\mu$ ) gewählt; als Ordinaten sind die Reflexionswerte in Procenten der auffallenden Strahlung eingezeichnet.

#### Marmor.

Das Material war mit dem früher benutzten identisch: von einer jener Platten wurde für die neuen Messungen ein kleineres Stück abgesägt.

Die Curve 1 der Fig. 4 zeigt in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Vorversuche die Existenz zweier ausgeprägter Reflexionsmaxima, von denen das zweite im Bereich der Flussspatabsorption gelegen ist und eine wesentlich geringere Intensität besitzt als das erste. Die genauen Wellenlängen der höchsten Erhebungen sind **6,69** und **11,41  $\mu$** . Das erstere fanden wir oben bereits im Beugungsspectrum bei  $6,7 \mu$ .

#### Kalkspat.

Es wurde die Reflexion an einem polirten natürlichen Spaltungsstück untersucht. Die Curve 2 der Fig. 4 giebt die

1) S. P. Langley, Phil. Mag. (5) 22. p. 149. 1886; H. Rubens, Wied. Ann. 54. p. 476. 1895; H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. 60 p. 724. 1897.

Beobachtungen wieder. Wir erhalten demnach genau den gleichen Verlauf der Reflexion wie beim Marmor. Die Maxima liegen innerhalb der Fehlergrenzen an den nämlichen Stellen des Spectrums: bei **6,67** und **11,40  $\mu$** . Ein Unterschied zeigt sich nur in der Hinsicht, dass die Reflexionsbeträge für Kalkspat durchweg grösser sind. Diese Differenz ist wohl dadurch zu erklären, dass das benutzte Kalkspatstück hinsichtlich der Reinheit des Materiales, sowie der Güte der Politur die Marmorplatte wesentlich übertraf.

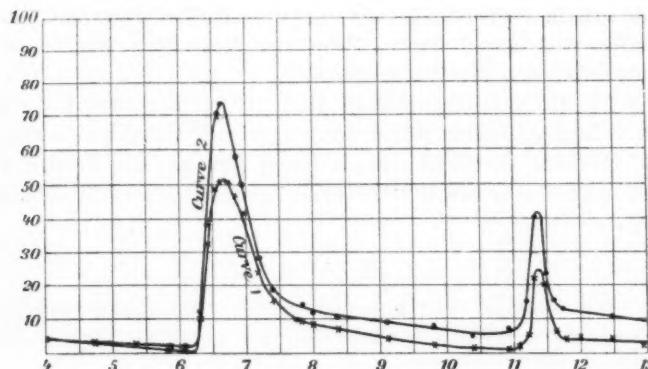


Fig. 4.

Wir hatten nun oben (vgl. Tab. III) gesehen, dass von den nach dreimaliger Reflexion an Marmor erhaltenen Reststrahlen der von Steinsalz absorbierte Betrag von Marmor und Kalkspat ungefähr gleich stark, nämlich mit ca. 60 Proc. reflectirt wurde. Es kann daher, nachdem wir für die zwei ersten Streifen zwischen den beiden Substanzen völlige Identität gefunden haben, kaum zweifelhaft sein, dass auch der dritte Streifen des Kalkspates ebenso wie der des Marmors bei **29,4  $\mu$**  gelegen ist.

Wir bemerken also, dass die physikalische Structur eines Körpers von bestimmter chemischer Zusammensetzung die Lage seiner anomalen Dispersionen nicht zu beeinflussen scheint.

## Gyps.

Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, liegt ein intensiver Reflexionsstreifen bei  $8,69 \mu$ .

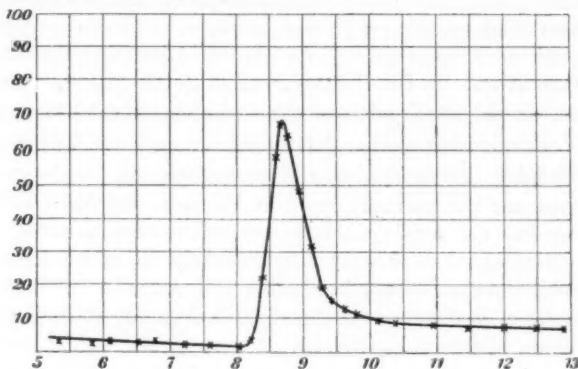


Fig. 5.

## Kali-Alaun.

Zur Untersuchung gelangte ein poliertes natürliches Spaltungsstück eines Alaunkristalles. Ein ausgesprochenes Reflexionsmaximum befindet sich gemäss der in Fig. 6 wiedergegebenen Curve bei der Wellenlänge  $9,05 \mu$ .

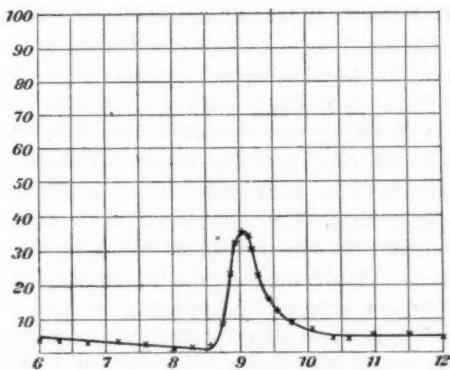


Fig. 6.

§ 14. Sowohl beim Gyps wie beim Alaun sinken die Reflexionen jenseits der Gebiete ihrer anomalen Dispersion auf 6—7 Proc. Beträchtlich höher waren dieselben aber für  $51 \mu$

(vgl. Tab. I), nämlich nahezu von der Grösse, welche gemäss den Werten ihrer Dielektricitätsconstanten der Wellenlänge  $\lambda = \infty$  zukommt. Diese Thatsache führt mit Notwendigkeit zu dem Schluss, dass jede der beiden Substanzen wenigstens noch einen Dispersionsstreifen im Gebiete längerer Wellen besitzen muss. In Uebereinstimmung hiermit wurden wir oben bereits durch die Ergebnisse der Vorversuche dazu veranlasst, das Vorhandensein solcher Anomalien als möglich hinzustellen. Die Beträge der bezüglichen Reflexionsgrössen erwiesen sich indessen als so gering, dass ein Versuch, die Wellenlängen zu messen, als aussichtslos bezeichnet werden musste. Um aber die spectrale Lage jener Streifen in möglichst enge Grenzen einzuschliessen, bestimmte ich nunmehr für die nach viermaliger Reflexion an Flussspat erhaltene Reststrahlung, die einen Wellenlängenbereich von etwa  $24-32 \mu$  umfasst, das Reflexionsvermögen von Gyps und Alaun. Dasselbe ergab sich für ersteren zu 12 Proc., für letzteren zu 8 Proc., war also bereits ein wenig höher als bei  $12-13 \mu$ . Aus diesem Umstand ist in Verbindung mit den übrigen Ergebnissen zu schliessen, dass die oben bezeichneten Anomalien ungefähr zwischen 30 und  $40 \mu$  vorhanden sein müssen.

#### IV. Untersuchungen an geschmolzenen Salzen.

§ 15. Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen sollten einen Beitrag liefern zu spectralanalytischen Studien, deren Endziel sich dahin präcisiiren liesse, dass es gelingen möchte, die Wellenlängen der anomalen Dispersionen eines Körpers, also die Eigenperioden seiner Elementarteilchen aus gewissen physikalisch-chemischen Constanten desselben im voraus zu berechnen. Um sich diesem Ziele zu nähern, wäre es wünschenswert, in systematischer Weise homologe Gruppen von chemischen Verbindungen der Untersuchung zu unterziehen. Für ein solches Unternehmen erwächst aber eine grosse Schwierigkeit aus dem Umstande, dass die betreffenden Substanzen, soweit sie überhaupt natürlich vorkommen, im allgemeinen nicht in genügend grossen Stücken, oder nur in unreinem Zustande zu beschaffen sind. Man wird daher genötigt sein, sich nicht auf die Verwendung der Naturproducte zu beschränken, sondern die geeigneten Materialien auf künst-

lichem Wege darzustellen. Dies liess sich etwa in der Weise bewerkstelligen, dass die auf chemischen Wege gewonnenen Substanzen durch Schmelzen in die geeignete Form gebracht würden.

Ich habe daher begonnen, die Versuche nach dieser Richtung hin fortzusetzen. Nun ist es offenbar am zweckmässigsten, zunächst möglichst einfache Verbindungen ins Auge zu fassen. Aus diesem Grunde knüpfte ich an die früheren Beobachtungen über Chlornatrium und Chlorkalium — Steinsalz und Sylvian — an, indem ich das Verhalten der homologen Stoffe Bromnatrium und Bromkalium zum Gegenstand der Untersuchung machte.

Diese Salze wurden als chemisch rein von Kahlbaum bezogen. Ihre Schmelzpunkte liegen bei  $710^{\circ}$  (NaBr) und  $700^{\circ}$  (KBr). Zur Ausführung der Schmelzungen konnte ich einen der vorzüglichen Muffelöfen benutzen, welche im metallurgischen Laboratorium des chemischen Instituts der Technischen Hochschule zu Charlottenburg aufgestellt sind. Dem Vorsteher dieses Laboratoriums Hrn. Prof. Dr. Weeren möchte ich auch an dieser Stelle für sein gütiges Entgegenkommen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Ich versuchte im Anfang, durch langsames Abkühlen der in glasirten Porzellanschalen geschmolzenen Massen die erstarnte Substanz in einer Form zu gewinnen, die eine weitere Bearbeitung zuliess. Ich erhielt jedoch, selbst wenn die Abkühlung im verschlossenen Ofen mehrere Tage lang andauerte, ein gänzlich unbrauchbares brüchiges Product, das von zahllosen Sprüngen durchsetzt war. Ein befriedigendes Resultat erzielte ich schliesslich in der Weise, dass ich die flüssige Schmelze in kalte Eisenschalen goss. Nach dem Erstarren an freier Luft zeigten sich nunmehr die Platten zwar stark gewölbt und mit vielen Falten bedeckt, doch waren sie ziemlich frei von schädlichen Sprüngen. Wurde ihre Dicke nicht zu klein bemessen, etwa 2 cm, so waren sie genügend consistent, um eine längere Bearbeitung vertragen zu können. Zuerst erhielten sie unter Benutzung einer breiten Feile eine ebene (bis 75 qcm grosse) Oberfläche, sodann wurden sie in üblicher Weise mit feinstem Schmirgel oder Bimsstein und Alkohol auf einer matten Glasplatte plan geschliffen und schliesslich auf einer mit Atlas überzogenen Scheibe polirt.

Um mich von der prinzipiellen Brauchbarkeit dieses Ver-

fahrens zu überzeugen, stellte ich in der angegebenen Weise eine Platte aus geschmolzenem Chlornatrium her und bestimmte das Reflexionsvermögen derselben für die Reststrahlen des Steinsalzes ( $\lambda = 51,2 \mu$ ). Ich erhielt thatsächlich für die Chlornatriumplatte Reflexionswerte von 75—80 Proc., in Ueber-einstimmung mit den früher an natürlichem Steinsalz ausgeführten Messungen.<sup>1)</sup>

#### Bromnatrium.

§ 16. Die durch Schmelzung gewonnenen Spiegel aus Bromnatrium erwiesen sich leider nicht als luftbeständig. Kurze Zeit nach dem Poliren, oft bereits nach wenigen Stunden, war die Oberfläche durch Wasseraufnahme trübe geworden. Aus diesem Grunde musste die Politur unmittelbar vor den Beobachtungen jedesmal erneuert werden. Die Versuche wurden nach derselben Methode ausgeführt, die wir oben in § 6 und § 8 auseinandergesetzt haben. Die Strahlung des Auer'schen Brenners wurde demnach dreimal an Bromnatrium reflectirt. Sogleich zeigte es sich, dass die gesamte restirende Intensität bedeutend kleiner war als in den früheren Versuchen. Diese Thatsache liess bereits — wenn auch noch nicht mit Gewissheit — darauf schliessen, dass selective Reflexion erst bei ziemlich grossen Wellenlängen eintritt.

Zunächst seien wieder die von Quarz, Flussspat und Steinsalz hindurchgelassenen Intensitäten angegeben:

Quarz	Flussspat	Steinsalz
30%	56%	60%

Die Zahlen der folgenden Tab. VI sind aus Reflexions- und Absorptionsbeobachtungen in derselben Weise (vgl. § 8)

Tabelle VI.

		Flussspat	Steinsalz
Bromnatrium	$R_1$	7	8
	$R_2$	32	29
Steinsalz	$R_1$	—	—
	$R_2$	32	33
Quarz	$R_1$	—	—
	$R_2$	15	15

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 65. p. 241. 1898.

berechnet worden, wie diejenigen der Tab. III bis V. Die Werte von  $R_3$  beziehen sich also auf den Strahlungsanteil von relativ grosser Wellenlänge.

Wegen der geringen Grösse der Galvanometerausschläge ist die Genauigkeit obiger Zahlenwerte wesentlich kleiner als diejenige der früheren Tabellen. Wir erkennen aber dennoch ohne Zweifel, dass das Bromnatrium ungefähr in der gleichen Spectralgegend wie Steinsalz ein anomales Verhalten zeigen muss. Die Intensität des Reflexionsmaximums ist aber bedeutend geringer als bei der Chlorverbindung, wie sich aus der Kleinheit der  $R_1$ -Werte in der Bromnatriumreihe ergiebt. Es sind in der Tab. VI keine Werte verzeichnet, die aus Beobachtungen über die Durchlässigkeit der Quarzplatte zu entnehmen wären, d. h. es fehlt eine Column mit der Ueberschrift: „Quarz“. Als nämlich aus solchen Beobachtungen die betreffenden Zahlen berechnet wurden, indem die durchgelassenen Intensitäten mit einem Reflexionsfactor von der gleichen Grösse wie früher corrigirt wurden, ergaben sich die  $R_1$ -Werte durchweg nur wenig verschieden von den zugehörigen  $R_3$ -Werten. Diese Thatsache findet ihre Erklärung durch den Umstand, dass der Quarz für jene langwelligen Wärmestrahlen wieder eine merkliche Durchlässigkeit besitzt. Aus diesem Grunde konnten jene Messungen nicht dazu benutzt werden, um eine Trennung der Strahlen verschiedener Spectralgebiete voneinander durchzuführen. Auch Flussspat beginnt bei diesen Wellen wieder durchlässig zu werden, jedoch in viel schwächerem Maasse, sodass die Zahlen der ersten Column durch diesen Umstand nicht wesentlich beeinflusst sein können, zumal die Dicke der benutzten Flussspatplatte sechsmal so gross war als diejenige der Quarzplatte. Die für den Quarz selbst verzeichneten Reflexionen von 15 Proc. sind in guter Uebereinstimmung mit den Werten, die in der Gegend von 50—60  $\mu$  früher beobachtet wurden: dieselben betragen für  $\lambda = 51,2 \mu$ : 18 Proc. und für  $\lambda = 61,1 \mu$ : 13 Proc.

Da die Intensität der selectiven Reflexion beim Bromnatrium sich nur als gering erwies und überdies die Politur der Platten beim Stehen an der Luft nicht lange erhalten blieb, so war es nicht möglich, eine exakte Wellenlängenmessung vorzunehmen. Ich musste mich daher darauf be-

schränken, zur Bekräftigung der obigen Schlussfolgerungen das Reflexionsvermögen des Bromnatriums für die Reststrahlen des Steinsalzes und des Sylvins zu bestimmen; dasselbe ergab sich für  $\lambda = 51,2 \mu$  zu 45 Proc. und für  $\lambda = 61,1 \mu$  zu 15 Proc.

Wir dürfen aus den vorliegenden Daten den Schluss ziehen, dass das Reflexionsmaximum des Bromnatriums ungefähr zwischen  $50$  und  $55 \mu$  liegt und dass der genaue Wert dieser Wellenlänge wahrscheinlich ein wenig grösser als derjenige ist, bei welchem früher das Reflexionsmaximum des Steinsalzes gefunden wurde.

#### Bromkalium.

§ 17. Das Bromkalium war wesentlich luftbeständiger als das Natriumsalz, sodass die Politur sich mehrere Tage lang tadellos erhielt. Boten aber schon die Versuche mit dem letzteren wegen der geringen Grösse der restirenden Intensitätsmengen ziemlich erhebliche Schwierigkeiten, so war dies in noch ungleich höherem Maasse beim Bromkalium der Fall. Nach dreimaliger Reflexion an dieser Substanz blieb nur eine äusserst schwache Strahlung zurück, von welcher durch

Quarz	Flusspat	Steinsalz
37%	57%	71%

hindurchgelassen wurden. Es werden also offenbar die langen Wellen bei der Reflexion bevorzugt; die Intensitäten waren aber zu gering, um eingehendere Untersuchungen anstellen zu können. Ich kann daher nur die folgenden zuverlässigen Daten mittheilen: Das Reflexionsvermögen des Salzes betrug

für  $\lambda = 24-32 \mu$ : 4 Proc.

,  $\lambda = 51,2 \mu$ : 4 ,

,  $\lambda = 61,1 \mu$ : 24 ,

Wir werden also auch hier auf analoge Verhältnisse geführt wie im vorigen Paragraphen: Bromkalium besitzt anomale Dispersion ungefähr in derselben Spectralregion, in welcher dieselbe für Chlorkalium beobachtet wurde. In Anbetracht der geringen Intensität der restirenden Strahlung sowie des Ganges der mitgetheilten Reflexionsgrössen scheint die Haupt-

Wellenlänge noch etwas grösser zu sein als diejenige der Reststrahlen des Sylvins. Das Reflexionsmaximum des Bromkaliums befände sich demnach ungefähr zwischen 60 und 70  $\mu$ .

## V. Schluss.

§ 18. In der folgenden Tab. VII gebe ich eine Zusammenstellung aller bisher im ultraroten Spectrum beobachteten anomalen Dispersionen.

Tabelle VII.

Substanz	Chemische Formel	Wellenlängen der anomalen Dispersionstreifen ( $\mu$ )			
Quarz	$\text{SiO}_4$	8,50	9,02	20,75	
Glimmer	$\left. \begin{array}{l} \text{K}_2\text{O}, (\text{H}_2\text{O})_2, \\ (\text{Al}_2\text{O}_3)_3, (\text{SiO}_2)_6 \end{array} \right\}$	8,32	9,38	18,40	21,25
Flussspat	$\text{CaF}_2$			24,0	31,6
Marmor (Kalkspat)	$\text{CaCO}_3$	6,69	11,41	29,4	
Gyps	$\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	8,69		30—40	
Alaun	$\left. \begin{array}{l} \text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \\ + 12 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	9,05		30—40	
Steinsalz	$\text{NaCl}$			51,2	
Bromnatrium	$\text{NaBr}$			50—55	
Sylvin	$\text{KCl}$			61,1	
Bromkalium	$\text{KBr}$			60—70	

Weitgehende Schlussfolgerungen lassen sich aus diesem beschränkten Beobachtungsmaterial noch nicht herleiten; in qualitativer Hinsicht bemerken wir allerdings einige unverkennbare Gesetzmässigkeiten. Die Aehnlichkeit, welche die Anomalien des Glimmers mit denen des Quarzes besitzen, hatte schon die Herren Rubens und Nichols veranlasst, die Streifen des ersteren bei 8,32, 9,38 und 21,25  $\mu$  als Kennzeichen seines Kieselsäuregehaltes anzusprechen. Ob die nahe Uebereinstimmung der Anomalien von Gyps und Alaun bei 8,69 bez. 9,05  $\mu$  mit den ersten beiden Quarzstreifen auf Zufall beruht, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben. Die chemische Zusammensetzung dieser drei Körper enthält als einzigen ge-

meinsamen Bestandteil nur Sauerstoff. Die drei calcium-haltigen Substanzen Flussspat, Marmor und Gyps zeigen sämtlich in der Nähe von  $30 \mu$  ein selectives Verhalten. Schliesslich giebt sich die Homologie der untersuchten Halogen-verbindungen dadurch zu erkennen, dass die Natrium- und Kaliumsalze je in den gleichen Spectralregionen metallisch reflectiren.

Charlottenburg, Physik. Institut der Techn. Hochschule,  
Mai 1899.

(Eingegangen 15. November 1899.)

---

**4. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge;**  
**von Max Planck.**

(Nach den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin vom 4. Februar 1897, 8. Juli 1897, 16. December 1897, 7. Juli 1898, 18. Mai 1899 und nach einem auf der 71. Naturf.-Vers. in München gehaltenen Vortrage  
 für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

Die nachfolgende Arbeit enthält eine Darlegung der Hauptergebnisse meiner unter dem obigen Titel veröffentlichten Untersuchungen über die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für die Erscheinungen der Wärmestrahlung, vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie betrachtet.

Dass auch die strahlende Wärme den Forderungen des zweiten Hauptsatzes Genüge leistet, dass z. B. die gegenseitige Zustrahlung verschieden temperirter Körper immer im Sinne einer Ausgleichung ihrer Temperaturen erfolgt, ist wohl allgemein unbestritten, und schon G. Kirchhoff hat hierauf seine Theorie des Emissions- und Absorptionsvermögens der Körper gegründet. Daher macht es die fortschreitende Erkenntnis der elektromagnetischen Natur der Wärmestrahlung zur dringenden Aufgabe, den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in seiner Anwendung auf die strahlende Wärme rein elektromagnetisch zu begreifen und womöglich auch zu beweisen. Erste Voraussetzung hierbei ist natürlich, dass man die Erscheinungen der Emission und Absorption strahlender Wärme als elektromagnetische Vorgänge auffasst, dass man also die Emission von Wärmestrahlen als bedingt ansieht durch die Aussendung elektromagnetischer Wellen von Seiten gewisser elementarer Oscillatoren, die man sich in irgend einem Zusammenhang mit den ponderablen Atomen der strahlenden Körper denken mag, und ferner, dass man die Absorption strahlender Wärme nicht etwa als Folge eines galvanischen Leitungswiderstandes oder irgend einer Art Reibung, sondern lediglich als Resonanzphänomen auffasst, indem die genannten Oscillatoren nicht nur Wellen aussenden, sondern auch durch auffallende Wellen zu Schwingungen angeregt werden. Hierin liegt zugleich in-

begriffen, dass die Dämpfung der elektrischen Schwingungen, die ein Oscillator ausführt, lediglich durch die Ausstrahlung elektromagnetischer Energie verursacht wird. Jede andere Art von Dämpfung würde nämlich locale (Joule'sche oder Reibungs-) Wärme erzeugen müssen, und durch die Annahme einer „Erwärmung der Atome“ würde keine Lösung der Aufgabe, sondern im Gegenteil eine ins Ungemessene gehende Vermehrung ihrer Schwierigkeit geschaffen.

Denken wir uns also in einem homogenen Isolator, etwa in einem Vacuum, das rings von festen spiegelnden Wänden umschlossen ist, eine Anzahl solcher schwingender elementarer Oscillatoren von bestimmten Eigenperioden befindlich, so werden dieselben durch ihre Schwingungen Wellen emittieren und dadurch Energie verausgaben, gleichzeitig aber auch wieder die auf sie fallenden Wellen durch Resonanz selectiv absorbieren und dadurch ihre Schwingungsenergie verstärken. Vom thermischen Standpunkt aus betrachtet muss für diesen, allen äusseren Einflüssen entzogenen Vorgang der zweite Hauptsatz gelten, d. h. die Veränderungen gehen in einem bestimmten Sinne vor sich, indem die Entropie des ganzen Systemes fortwährend wächst, und endigen schliesslich in einen stationären Zustand, den des Wärmegleichgewichtes, der durch das Maximum der Entropie bestimmt ist.

Gilt nun das nämliche auch dann, wenn man den Vorgang rein vom elektromagnetischen Standpunkt betrachtet? Existiert auch dann eine durch den augenblicklichen Zustand des Systemes bestimmte, etwa als elektromagnetische Entropie zu bezeichnende Grösse, welche im Laufe des Prozesses fortwährend wächst? Auf den ersten Blick muss diese Frage prinzipiell verneint werden, und zwar aus folgendem Grunde. Die Veränderungen des betrachteten Systemes werden geregelt durch die elektromagnetischen (Maxwell'schen) Grundgleichungen und durch die Grenzbedingungen an den spiegelnden Wänden und an den oscillirenden Resonatoren, wobei jeglicher Reibungsvorgang oder galvanischer Leitungswiderstand ausgeschlossen ist. Daher lassen sowohl die Grundgleichungen als auch die Grenzbedingungen für jeden möglichen Vorgang auch den gerade umgekehrten zu; denn zu jeder Lösung des Gleichungssystems kann man eine entsprechende entgegen-

gesetzte finden, indem man das Vorzeichen der Zeit und zugleich das der magnetischen Kraft umkehrt. Damit ist aber offenbar die vom Entropieprincip geforderte Einseitigkeit der Veränderungen keineswegs gewährleistet. Ja, es scheint auch gar keine Aussicht vorhanden, durch Einführung einer neuen, ausserhalb der Maxwell'schen Gleichungen stehenden Hypothese diejenige Beschränkung der zulässigen Lösungen einzuführen, welche zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie hindeutet. Denn die Maxwell'schen Gleichungen bestimmen bekanntlich bei gegebenem Anfangszustand und gegebenen Grenzbedingungen den Vorgang eindeutig und für alle Zeiten. Was also ausserdem noch hinzugefügt wird, wäre entweder falsch — dann nämlich, wenn es einen Widerspruch gegen die Maxwell'schen Gleichungen enthält —, oder es wäre überflüssig —, wenn es keinen derartigen Widerspruch enthält.

So einfach und bündig diese Ueberlegung erscheint, so hat sie dennoch eine Lücke. Es ist in der That nicht nur möglich, sondern sogar unumgänglich notwendig, neben den Maxwell'schen Gleichungen noch eine besondere Hypothese einzuführen, wenn man in dem vorliegenden Falle auf rein elektromagnetischem Wege überhaupt zu bestimmten Resultaten kommen will.

Zur besseren Anschaulichkeit exemplificire ich auf einen einfachen concreten Fall. Denken wir uns einen aus einem continuirlichen Spectrum herausgeschnittenen monochromatischen Licht- oder Wärmestrahl, etwa von der Farbe einer der *D*-Linien, von constanter Intensität, und durch ein Nicol'sches Prisma polarisiert, so wird, vom thermischen Standpunkt betrachtet, der Strahl vollständig definirt sein, wenn ausser seinen rein geometrischen Bestimmungsstücken die Polarisationsebene, die Farbe und die Intensität gegeben ist. Nun weiss man, dass es absolut scharfe Linien im Spectrum nicht giebt, d. h. dass auch der homogenste Strahl einen gewissen endlichen, wenn auch noch so geringen Bezirk im Spectrum einnimmt. Dieser Unbestimmtheit könnte etwa dadurch abgeholfen werden, dass man zu der Schwingungszahl, welche die Farbe charakterisirt, noch die Angabe der Breite des von dem Strahl eingenommenen Spectralbezirkes hinzufügt. Mit diesen Daten wird der Thermodynamiker zufrieden sein; er

wird, und zwar, wie die Erfahrung lehrt, mit Recht, erwarten, dass alle Wirkungen, die dieser Strahl unter gewissen gegebenen Umständen ausübt, vollkommen bestimmte sind.

Ganz anders wird man vom elektrodynamischen Standpunkt aus die Sache ansehen. Will man nämlich den Strahl als elektromagnetische Welle darstellen, indem man etwa die auf der Polarisationsebene des Strahles senkrecht stehende elektrische Kraft an einem bestimmten Ort als Function der Zeit bestimmt, so ergiebt sich für den monochromatischen Strahl, mag er auch noch so homogen sein, eine vielfach unendliche Zahl von Möglichkeiten. Denn nehmen wir an, der Spectralbezirk des Strahles umfasse auch nur den millionsten Teil des sichtbaren Spectrums, also ein Schwingungsintervall, das etwa durch das Verhältnis 1:1,000 001 dargestellt wird, so bleibt für die Periode der betrachteten Welle noch die Auswahl unter allen zwischen 510 Billionen und 510000510000000 gelegenen Schwingungszahlen, d. h. unter 510 Millionen verschiedenen Schwingungszahlen übrig. Entwickelt man, was immer möglich ist, die elektrische Kraft als Function der Zeit für die Dauer einer Secunde in eine Fourier'sche Reihe, so wird im allgemeinen jede dieser 510 Millionen Schwingungszahlen in der betrachteten Welle vertreten sein, und da jeder einfach periodischen Partialschwingung eine andere Amplitude und eine andere Phase entsprechen kann, so haben wir im Ganzen noch zweimal 510 Millionen unbekannte Grössen, zu deren Bestimmung nur die beiden Grössen zur Verfügung sind, welche die Intensität und die Spectralbreite des Strahles angeben. Diese Grössen sind als gewisse Mittelwerte aufzufassen, aus denen man natürlich keine bestimmten Schlüsse auf die einzelnen Partialschwingungen der Fourier'schen Reihe ziehen kann. Eine Messung derselben ist schon aus dem Grunde undenkbar, weil die Partialschwingungen einzeln überhaupt gar keine unmittelbare physikalische Bedeutung haben; denn die Glieder der Reihe hängen von der Wahl der Grundperiode ab.

Andererseits darf man aber auch nicht glauben, dass die Werte der Amplituden und Phasen der einzelnen Partialschwingungen, wenn ihre Perioden so nahe beieinander liegen, überhaupt ohne merklichen Einfluss seien auf die vom ganzen

Strahl ausgehenden messbaren Wirkungen. Allerdings: wenn es sich nur um die Messung der Gesamtintensität des Strahles handelt, kommt nur die Summe der Einzelstrahlungen in Betracht. Aber gerade in dem vorliegenden Falle haben wir es mit der selective Absorption der Strahlung durch Resonatoren mit bestimmten Eigenperioden zu thun, und man weiss, dass, je kleiner das logarithmische Dämpfungsdecrement eines Resonators ist, um so kleinere Veränderungen der Schwingungsperiode der erregenden Welle dazu gehören, um recht beträchtliche Änderungen der Resonanzwirkung nach sich zu ziehen. In der That würde es leicht sein, bei Festhaltung der Farbe, Spectralbreite und Intensität des Strahles die Verteilung der Amplituden und Phasen auf die einzelnen Partialschwingungen so vorzunehmen, dass die Resonanzwirkungen auf einen und denselben Resonator die allerverchiedensten und sonderbarsten Eigenschaften aufweisen würden.

Die angestellte Ueberlegung führt also zu dem unausweichlichen Schluss, dass bei gegebener Farbe, Spectralbreite und Intensität eines Strahles die Maxwell'schen Gleichungen keineswegs ausreichen, um alle messbaren Wirkungen des Strahles vorauszusagen, dass im Gegenteil die elektromagnetische Theorie in demselben Falle, wo die Thermodynamik ein ganz bestimmtes Resultat fordert, geradezu unendlich viele Möglichkeiten offen lässt, und dass man folglich vom Standpunkt der Elektrodynamik zunächst genötigt ist, die gestellte Aufgabe für unzureichend formulirt und daher für unlösbar zu erklären.

Will man sich also mit der Thermodynamik, und auch mit der Erfahrung, in Uebereinstimmung setzen, so ist das nur möglich auf Grund einer neuen, von den Maxwell'schen Gleichungen unabhängigen Hypothese. Eine derartige Hypothese ist enthalten in dem unten (§ 9) eingeführten Begriff der „natürlichen Strahlung“. Wenn gesagt wird, ein elektromagnetischer Strahl besitze die Eigenschaften der natürlichen Strahlung, so soll dies kurz gesagt heissen: Die Energie der Strahlung vertheilt sich vollkommen *unregelmässig* auf die einzelnen Partialschwingungen, aus denen der Strahl zusammengesetzt gedacht werden kann.

Diese durch ihre Einfachheit fast selbstverständlich scheinende Voraussetzung erweist sich dennoch bei weiterer Durch-

führung als sehr weittragend. Zunächst führt sie auf rein elektromagnetischem Wege mit Notwendigkeit zur Gültigkeit eines dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik analogen Satzes. Wenn man, um wieder zu dem am Anfang betrachteten System von Resonatoren zurückzukehren, die Annahme macht, dass sämtliche im System vorkommende Strahlen zu allen Zeiten die Eigenschaften der natürlichen Strahlung besitzen, so lässt sich eine elektromagnetische Function des Zustandes angeben, welche fortwährend wächst, und deren Maximum mithin einen stationären Zustand angibt. Man kann daher auch sagen: Die Hypothese der natürlichen Strahlung, für alle Orte und Zeiten als gültig vorausgesetzt, enthält in nuce den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in seiner Anwendung auf Strahlungsvorgänge, sie ist nur ein anderer Ausdruck für denselben. Ihr Vorteil besteht aber darin, dass man die Grösse der Strahlungsentropie in allen Einzelheiten, und damit auch den Betrag ihrer Änderung in einer bestimmten Zeit angeben kann, während der zweite Hauptsatz in seiner gewöhnlichen Fassung den Begriff der Zeit überhaupt nicht enthält. Durch Identificirung der elektromagnetischen Entropie mit der thermodynamischen Entropie ergiebt sich ohne weiteres die elektromagnetische Definition der Temperatur eines Wärmestrahles, und das Maximum der Entropie ergiebt das Wärmegleichgewicht, d. h. den Zustand der stationären Wärmestrahlung. Das Gesetz der spectralen Energieverteilung in diesem Zustande erweist sich als identisch mit dem von W. Wien auf anderem Wege abgeleiteten Gesetz, das bekanntlich in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von F. Paschen, sowie von O. Lummer und E. Pringsheim experimentell in gewisser Annäherung bestätigt worden ist. —

Die hier unternommene elektrodynamische Deutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik legt es nahe, einen kurzen vergleichenden Blick auch auf dessen *mechanische* Deutung, namentlich auf die entsprechenden Fragen in der kinetischen Gastheorie, zu werfen. Auch hier finden wir bekanntlich denselben, oft besprochenen Gegensatz zwischen den Grundgleichungen der Mechanik, welche einen vollkommen reversibeln Charakter haben, und dem Inhalt des zweiten Hauptsatzes, welcher für alle wirklichen Vorgänge Irrever-

sibilität fordert. Aber auch hier lässt sich der Gegensatz in ganz ähnlicher Weise lösen durch die Einführung einer besonderen Hypothese, welche, solange sie in Gültigkeit bleibt, alle Consequenzen des zweiten Hauptsatzes in sich birgt. Es ist dies in der Ausdrucksweise von L. Boltzmann<sup>1)</sup> die Hypothese der „molekularen Unordnung“. Sie ist notwendig und hinreichend für die Existenz einer durch den augenblicklichen Zustand bestimmten Function, welche sich fortwährend in dem nämlichen Sinne ändert und daher die wesentlichen Eigenchaften der Entropie besitzt. Allerdings erweist sich die Hypothese der molekularen Unordnung, falls man sie nicht nur für den Anfangszustand, sondern für alle Zeiten gültig annimmt, als unvereinbar mit der Voraussetzung einer endlichen Anzahl von einfachen, innerhalb starrer Wände eingeschlossenen Atomen, und dieser Umstand bereitet der Einführung des zweiten Hauptsatzes als eines allgemeinen Principles in die Gastheorie eine gewisse Schwierigkeit, welche auf der einen Seite zu Einwänden gegen die Berechtigung der Gastheorie überhaupt, auf der anderen dagegen zu Zweifeln an der Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie geführt hat. Indessen handelt es sich hier in Wirklichkeit gar nicht um eine derartige Alternative. Wenn man von den eben genannten Voraussetzungen nur eine, etwa die Annahme starrer Wände, deren Existenz im strengen Sinne ohnehin von vornherein höchst unwahrscheinlich ist, fallen lässt, so scheint einer allgemeinen Durchführung der Hypothese der molekularen Unordnung nichts im Wege zu stehen, und damit bleibt auch vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus die Möglichkeit gesichert, den zweiten Hauptsatz auf alle Zeiten auszudehnen.

Für die Hypothese der natürlichen Strahlung, angewendet auf den Fall eines zwischen spiegelnden Wänden befindlichen strahlenden Systemes, und die Frage ihrer unbeschränkten Gültigkeit würde sich übrigens wahrscheinlich eine ganz ähnliche Schwierigkeit wie die soeben geschilderte ergeben, falls man auf die Natur der als Strahlungscentren fungirenden elementaren Oscillatoren näher eingehen wollte. Das ist aber

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 21. 1895.

bei der hier entwickelten Theorie gar nicht nötig, weil hier von vornherein die Voraussetzung eingeführt wird, dass die Wellenlänge der Eigenschwingung eines Oscillators gross ist gegen seine linearen Dimensionen; und unter dieser Voraussetzung lassen sich die Gesetze der Emission und Absorption ganz ohne Rücksicht auf die specielle Beschaffenheit des Resonators entwickeln. Es kann auch z. B. ganz dahingestellt bleiben, ob die Schwingungen der elementaren Resonatoren auf Leitungsströmen (selbstverständlich ohne galvanischen Widerstand) oder auf Convectionsströmen (Bewegungen elektrisch geladener Teilchen) beruhen. Sobald man aber diese Frage offen lässt, ist auch kein Anhaltspunkt vorhanden, um den Gültigkeitsbereich der Hypothese der natürlichen Strahlung zeitlich irgendwie einzuschränken, und damit verlieren auch die Bedenken gegen eine beständige Zunahme der Entropie ihre Stütze.<sup>1)</sup>

### Erster Abschnitt.

#### Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch einen Resonator.

##### § 1. Schwingungen eines geradlinigen Resonators.

In einem von beliebigen elektromagnetischen Wellen durchzogenen Vacuum befindet sich ein geradliniger elektrischer Resonator, dessen Eigenperiode einer im Verhältnis zu seinen Lineardimensionen grossen Wellenlänge entspricht und dessen Schwingungen nur durch Ausstrahlung von Energie in den umgebenden Raum, nicht durch galvanischen Leitungswiderstand oder andere in seinem Innern wirksame, Energie consumirende Vorgänge gedämpft werden. Bezeichnet dann  $f(t)$  das Moment des vom Resonator zur Zeit  $t$  dargestellten elektrischen Dipols,  $Z(t)$  die in die Richtung des Resonators fallende Componente der Intensität des elektrischen Feldes, welches von den im Vacuum sich fortpflanzenden Wellen am Orte des Resonators

---

1) Die folgende Darstellung bildet, mit einigen Abänderungen und Zusätzen, eine Wiedergabe meiner letzten, das Wesentliche der Theorie zusammenfassenden Mittheilung an die Berliner Akademie der Wissenschaften (vom 18. Mai 1899).

gebildet wird, beides gemessen im absoluten elektrostatischen Maass, so ist die Schwingung des Resonators bestimmt durch seinen Anfangszustand (für  $t = 0$ ) und durch die folgende Differentialgleichung<sup>1)</sup>:

$$(1) \quad \frac{d^2 f}{dt^2} + 2 \sigma \nu_0 \frac{df}{dt} + 4 \pi^2 \nu_0^2 f = \frac{3 c^3 \sigma}{4 \pi^2 \nu_0} Z.$$

$c$  bedeutet hierbei die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum,  $\sigma$  das logarithmische Decrement der Schwingungsamplituden, das nach den gemachten Voraussetzungen notwendig klein ist,  $\nu_0$  die Schwingungszahl des Resonators (Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit).

Die Energie  $U_0$  des Resonators ist bestimmt durch die Gleichung:

$$(2) \quad U_0 = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \left( \frac{df}{dt} \right)^2,$$

wobei die Constanten<sup>2)</sup>:

$$(3) \quad K = \frac{16 \pi^4 \nu_0^3}{3 c^3 \sigma}, \quad L = \frac{4 \pi^2 \nu_0}{3 c^3 \sigma}.$$

Mit der Einführung von  $U_0$  lässt sich die Schwingungsgleichung (1) in folgender Form schreiben:

$$(4) \quad dU_0 = Z \cdot \frac{df}{dt} dt - \frac{8 \pi^2 \nu_0^2}{3 c^3} \left( \frac{df}{dt} \right)^2 dt.$$

Das erste Glied rechts bezeichnet die in der Zeit  $dt$  vom Resonator aus der Umgebung absorbierte Energie, das zweite Glied die in derselben Zeit vom Resonator nach aussen emittierte Energie. Während diese letztere ein constantes Vorzeichen hat, wird, wie man sieht, die absorbierte Energie unter Umständen negativ, nämlich immer dann, wenn die „erregende Schwingung“, als welche wir  $Z$  kurz bezeichnen wollen, entgegengesetzt gerichtet ist dem im Resonator fliessenden elektrischen Strome, dessen Intensität das Vorzeichen von  $df/dt$  besitzt. In diesem Falle wird also durch die „erregende Schwingung“ dem Resonator Energie entzogen.

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 165. 1896; Wied. Ann. 60. p. 593. 1897.

2) l. c.

§ 2. Darstellung der erregenden Schwingung durch ein Fourier'sches Integral.

In jedem Falle lässt sich  $Z$  für ein beliebig grosses endliches Zeitintervall, etwa von  $t = 0$  bis  $t = T$ , folgendermaassen schreiben:

$$(5) \quad Z = \int_0^{\infty} d\nu \cdot C_{\nu} \cos(2\pi\nu t - \vartheta_{\nu}),$$

wobei  $C_{\nu}$  (positiv) und  $\vartheta_{\nu}$  gewisse Functionen der positiven Integrationsvariabeln  $\nu$  bedeuten<sup>1)</sup>, deren Werte übrigens durch das Verhalten der Grösse  $Z$  in dem genannten Zeitintervall bekanntlich noch nicht bestimmt sind, sondern außerdem noch von der Art abhängen, wie die Zeiitfunction  $Z$  über jenes Intervall hinaus nach beiden Seiten fortgesetzt wird. Es wäre daher auch ganz unrichtig, wenn man die Schwingung  $Z$  sich etwa als ein continuirliches „Spectrum“ von periodischen Schwingungen mit den constanten Amplituden  $C_{\nu}$  vorstellen würde.

Wir wollen  $T$  so gross wählen, dass nicht nur  $\nu_0 T$ , sondern auch  $\sigma \nu_0 T$  durch eine grosse Zahl ausgedrückt wird, und wollen im Folgenden immer nur solche zwischen 0 und  $T$  gelegene Zeiten  $t$  betrachten, für welche  $\sigma \nu_0 t$ , und um so mehr  $\nu_0 t$ , grosse Werte hat. Diese Festsetzung gewährt nämlich den Vorteil, dass wir dann von dem Anfangszustand des Resonators (für  $t = 0$ ) ganz abssehen können, weil derselbe sich zur Zeit  $t$  nur mit einem Gliede von der Grössenordnung  $e^{-\sigma \nu_0 t}$  geltend macht und daher dann keinen merklichen Einfluss auf den Zustand mehr ausübt.

§ 3. Berechnung der Resonatorschwingung.

Unter den gemachten Voraussetzungen ergibt sich für irgend eine erregende Schwingung (5) als allgemeine Lösung der Schwingungsgleichung (1), wie leicht zu verificiren:

1) Die Einführung der „Frequenz“  $n = 2\pi\nu$  statt der Schwingungszahl  $\nu$  würde in diesem Abschnitt zu einer Vereinfachung, in den folgenden dagegen zu einer Complicirung der Ausdrücke führen. Statt der Darstellung durch ein Integral könnte man übrigens ebenso gut  $Z$  in eine Fourier'sche Reihe, etwa mit der Grundperiode  $T$ , entwickeln; der Unterschied ist, soweit ich sehe, nur ein formeller. Auf die Vorzüge des Integrals hat mich mein Freund Carl Runge hingewiesen.

$$f(t) = \frac{3 c^3}{16 \pi^3 \nu_0^2} \int d\nu \cdot \frac{C_\nu}{\nu} \cdot \sin \gamma_\nu \cdot \cos(2\pi \nu t - \vartheta_\nu - \gamma_\nu),$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\operatorname{ctg} \gamma_\nu = \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\sigma \nu_0 \nu} \cdot \pi.$$

Um  $\gamma_\nu$  eindeutig zu machen, wollen wir noch festsetzen, dass  $\gamma_\nu$  von 0 bis  $\pi$  wächst, wenn  $\nu/\nu_0$  von kleinen zu grossen Werten übergeht.

Da  $\sigma$  klein ist, so weicht  $\sin \gamma_\nu$  nur dann merklich von Null ab, wenn  $\nu/\nu_0$  nahezu = 1, d. h. es tragen nur diejenigen Glieder des Fourier'schen Integrals (5) merklich zur Resonanz-erregung bei, deren Index  $\nu$  der Eigenschwingung  $\nu_0$  des Resonators nahe liegt. Man kann daher für gewöhnlich einfacher schreiben:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} f(t) = \frac{3 c^3}{16 \pi^3 \nu_0^3} \int d\nu C_\nu \sin \gamma_\nu \cos(2\pi \nu t - \vartheta_\nu - \gamma_\nu) \\ \text{und:} \\ \operatorname{ctg} \gamma_\nu = 2\pi \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\sigma \nu_0}. \end{array} \right.$$

#### § 4. Intensität der erregenden Schwingung.

Die „Intensität der erregenden Schwingung“  $J$  als Function der Zeit  $t$  definiren wir als den Mittelwert von  $Z^2$  in dem Zeitintervall von  $t$  bis  $t + \tau$ , wobei  $\tau$  möglichst klein genommen ist gegen die Zeit  $T$ , aber immer noch gross gegen die Zeit  $1/\nu_0$ , d. h. gegen die Zeitdauer einer Schwingung des Resonators. In dieser Festsetzung liegt eine gewisse Unbestimmtheit, welche bewirkt, dass im allgemeinen  $J$  nicht nur von  $t$ , sondern auch von  $\tau$  abhängig bleiben wird. Wenn dies der Fall ist, kann man von einer Intensität der erregenden Schwingung überhaupt nicht reden; denn es gehört mit zum Begriff der Schwingungsintensität, dass ihr Betrag sich innerhalb der Zeitdauer einer einzelnen Schwingung nur unmerklich ändert. Daher wollen wir künftig nur solche Vorgänge in Betracht ziehen, bei denen unter den angegebenen Bedingungen ein nur von  $t$  abhängiger Mittelwert von  $Z^2$  existirt. Die später (§ 9) vorzunehmende weitere Beschränkung auf den Fall der „natürlichen Strahlung“ wird zugleich auch die Erfüllung

der hier als nothwendig erkannten Bedingung enthalten. Um ihr in mathematischer Hinsicht zu genügen, wollen wir zunächst annehmen, dass die Grössen  $C_\nu$  in (5) für alle diejenigen Werte von  $\nu$  unmerklich klein sind, welche gegen  $\nu_0$  verschwinden, oder, anders ausgedrückt, dass in der erregenden Schwingung  $Z$  keine ganz langsam Perioden von merklicher Amplitude enthalten sind.

Zur Berechnung von  $J$  bilden wir nun aus (5) den Wert von  $Z^2$  und bestimmen den Mittelwert  $\bar{Z}^2$  dieser Grösse durch Integration nach  $t$  von  $t$  bis  $t + \tau$ , Division durch  $\tau$  und Uebergang zur Grenze durch gehörige Verkleinerung von  $\tau$ . Es ergibt sich so zunächst:

$$Z^2 = \iint_0^\infty d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu't - \vartheta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu't - \vartheta_\nu).$$

Vertauscht man die Werte von  $\nu$  und  $\nu'$ , so ändert sich die Function unter dem Integralzeichen nicht; daher setzen wir fest:

$$\nu' > \nu$$

und schreiben:

$$Z^2 = 2 \iint d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu't - \vartheta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu't - \vartheta_\nu) \quad (8)$$

oder:

$$Z^2 = \iint d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \{ \cos[2\pi(\nu' - \nu)t - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_\nu] \\ + \cos[2\pi(\nu' + \nu)t - \vartheta_{\nu'} - \vartheta_\nu] \}.$$

Folglich:

$$J = Z^2 = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} Z^2 dt \\ = \iint d\nu' d\nu C_{\nu'} C_\nu \left\{ \frac{\sin \pi(\nu' - \nu)\tau \cdot \cos[\pi(\nu' - \nu)(2t + \tau) - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_\nu]}{\pi(\nu' - \nu)\tau} \right. \\ \left. + \frac{\sin \pi(\nu' + \nu)\tau \cdot \cos[\pi(\nu' + \nu)(2t + \tau) - \vartheta_{\nu'} - \vartheta_\nu]}{\pi(\nu' + \nu)\tau} \right\}.$$

Da nach der oben gemachten Voraussetzung alle diejenigen  $C_\nu$  unmerklich klein sind, für welche  $\nu$  gegen  $\nu_0$  verschwindet, so kann man in dem vorstehenden Ausdruck  $\nu$ , und umso mehr  $\nu'$ , als von gleicher oder höherer Grössenordnung wie  $\nu_0$  annehmen. Lassen wir nun  $\tau$  immer kleiner werden, so ist vermöge der Bedingung, dass  $\nu_0\tau$  gross bleibt,

der Nenner  $(\nu' + \nu)\tau$  des zweiten Bruches jedenfalls gross, während der des ersten Bruches,  $(\nu' - \nu)\tau$ , mit abnehmendem  $\tau$  unter jeden endlichen Betrag herabsinken kann. Daher reducirt sich das Integral für genügend kleine Werte von  $\nu' - \nu$  auf:

$$\iint d\nu' d\nu C_{\nu'} C_{\nu} \cos [2\pi(\nu' - \nu)t - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_{\nu}],$$

also unabhängig von  $\tau$ . Die übrigen Glieder des Doppelintegrals, welche grösseren Werten von  $\nu' - \nu$ , d. h. schnelleren Änderungen mit der Zeit entsprechen, hängen im allgemeinen von  $\tau$  ab und müssen daher verschwinden, wenn die Intensität  $J$  nicht von  $\tau$  abhängen soll. Daher ist in unserem Falle, wenn man noch

$$\mu = \nu' - \nu (> 0)$$

als zweite Integrationsvariable statt  $\nu'$  einführt:

$$(7) \quad J = \iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos (2\pi\mu t - \vartheta_{\nu+\mu} + \vartheta_{\nu})$$

oder:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} J = \int d\mu (A_{\mu} \sin 2\pi\mu t + B_{\mu} \cos 2\pi\mu t), \\ \text{wobei:} \\ A_{\mu} = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \sin (\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_{\nu}) \\ B_{\mu} = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos (\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_{\nu}). \end{array} \right.$$

Hierdurch ist die Intensität  $J$  der erregenden Schwingung, falls sie überhaupt existirt, in der Form eines Fourier'schen Integrals dargestellt.

### § 5. Schnell veränderliche und langsam veränderliche Grössen.

Schon in dem Begriff der Schwingungsintensität  $J$  liegt die Voraussetzung enthalten, dass diese Grösse mit der Zeit  $t$  viel langsamer variiert als die Schwingungsamplitude  $Z$  selber. Dasselbe folgt aus der Berechnung von  $J$  im vorigen Paragraphen. Denn dort ist für alle in Betracht kommenden Wertenpaare von  $C_{\nu}$  und  $C_{\nu'}$   $\nu\tau$  und  $\nu'\tau$  gross, dagegen  $(\nu' - \nu)\tau$  klein; folglich a fortiori

$$(9) \quad \frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{\mu}{\nu} \text{ klein,}$$

und demgemäss sind die Fourier'schen Integrale (5) und (8) in ganz verschiedener Weise mit der Zeit veränderlich. Wir werden daher im Folgenden in Bezug auf die Abhängigkeit von der Zeit zwei verschiedenartig veränderliche Arten von Grössen zu unterscheiden haben: schnell veränderliche Grössen, wie  $Z$  und das mit  $Z$  durch die Differentialgleichung (1) verbundene  $f$ , und langsam veränderliche Grössen, wie  $J$  und ebenso auch  $U_0$ , die Energie des Resonators, welche sich wegen der geringen Dämpfung ebenfalls nur langsam im Verhältnis gegen  $f$  ändert.<sup>1)</sup> Doch ist dieser Unterschied in der zeitlichen Veränderlichkeit der genannten Grössen nur ein relativer, da der absolute Wert des Differentialquotienten von  $J$  nach der Zeit von der Grösse der Zeiteinheit abhängt und durch geeignete Wahl derselben beliebig gross gemacht werden kann. Man ist daher nicht berechtigt,  $J(t)$  oder  $U_0(t)$  schlechthin als langsam veränderliche Functionen von  $t$  zu bezeichnen. Wenn wir diese Ausdrucksweise der Kürze halber in der Folge dennoch anwenden, so geschieht das stets im relativen Sinne, nämlich mit Bezug auf das abweichende Verhalten der Functionen  $Z(t)$  oder  $f(t)$ .

Was nun aber die Abhängigkeit der Phasenkonstante  $\vartheta_\nu$  von ihrem Index  $\nu$  anbetrifft, so besitzt diese notwendig die Eigenschaft der schnellen Veränderlichkeit im *absoluten* Sinne. Denn obwohl  $\mu$  klein ist gegen  $\nu$ , ist doch die Differenz  $\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu$  im allgemeinen nicht klein, weil sonst die Grössen  $A_\mu$  und  $B_\mu$  in (8) zu specielle Werte erhalten würden, und daraus folgt, dass  $(\partial \vartheta_\nu / \partial \nu) \cdot \nu$  durch eine grosse Zahl dargestellt wird. Hieran ändert auch ein Wechsel der Zeiteinheit oder eine Verlegung des Anfangspunktes der Zeit nichts wesentliches.

Die schnelle Veränderlichkeit der Grössen  $\vartheta_\nu$  mit  $\nu$  ist also eine im absoluten Sinne notwendige Bedingung für die Existenz einer bestimmten Schwingungsintensität  $J$ , oder mit anderen Worten: für die Möglichkeit der Einteilung der von der Zeit abhängigen Grössen in schnell veränderliche und in langsam veränderliche — einer Einteilung, die auch in anderen physikalischen Theorien häufig gemacht wird und auf welche sich alle folgenden Untersuchungen gründen.

1) In der Akustik und Optik pflegt man bekanntlich diesen Unterschied durch die Worte „Schwingung“ und „Schwebung“ anzudeuten.

## § 6. Berechnung der Energie des Resonators.

Die im vorstehenden eingeführte Unterscheidung zwischen schnell veränderlichen und langsam veränderlichen Größen ist in physikalischer Beziehung hier deshalb wichtig, weil wir im Folgenden nur die langsame Abhängigkeit von der Zeit als direct messbar annehmen wollen. Damit nähern wir uns eben den in der Optik und in der Wärmestrahlung thatsächlich stattfindenden Verhältnissen. Unsere Aufgabe wird dann darin bestehen, Beziehungen ausschliesslich zwischen langsam veränderlichen Größen aufzustellen; denn diese allein sind es, welche mit den Ergebnissen der Erfahrung verglichen werden können. Wir bestimmen daher nun zunächst die Werte der wichtigsten hier in Betracht kommenden langsam veränderlichen Größen, nämlich die Energie des Resonators und den Betrag der vom Resonator emittirten und absorbierten Energie.

Die Energie des Resonators, die in (2) gegeben ist, besteht aus zwei Teilen: der elektrischen Energie und der magnetischen Energie. Da wegen der kleinen Dämpfung der Mittelwert dieser beiden Energiearten jedenfalls der nämliche ist, d. h.

$$(10) \quad K \bar{f^2} = L \left( \frac{d f}{d t} \right)^2,$$

so können wir auch schreiben:

$$(11) \quad U_0 = K \bar{f^2},$$

indem wir mit  $\bar{f^2}$  den Mittelwert von  $f^2$  in dem Zeitintervall von  $t$  bis  $t + \tau$  (§ 4) bezeichnen. Dieser Mittelwert berechnet sich nach (6) genau in der nämlichen Weise wie der von  $Z^2$  in § 4, nur dass hier  $(3 c^3 / 16 \pi^2 \nu^3) C_\nu \sin \gamma_\nu$  statt  $C_\nu$ , und  $\vartheta_\nu + \gamma_\nu$  statt  $\vartheta_\nu$  zu setzen ist. Wir erhalten daher analog (7), mit Rücksicht auf den Wert von  $K$  in (3):

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_0 = \frac{3 c^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} \iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \times \\ \cos (2\pi\mu t - \vartheta_{\nu+\mu} + \vartheta_\nu - \gamma_{\nu+\mu} + \gamma_\nu). \end{array} \right.$$

Oder

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_0 = \int d\mu (a_\mu \sin 2\pi\mu t + b_\mu \cos 2\pi\mu t), \\ \text{wobei:} \\ a_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \times \\ \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu), \\ b_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_\nu \times \\ \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu + \gamma_{\nu+\mu} - \gamma_\nu). \end{array} \right.$$

Ebenso wie  $\vartheta_\nu$  so ist auch  $\gamma_\nu$ , wie man aus (6) erkennt, im absoluten Sinne schnell veränderlich mit  $\nu$ . Man darf daher, obwohl für alle in Betracht kommenden Werte der  $C_\mu$  klein ist gegen  $\nu$ , den Winkel  $\gamma_{\nu+\mu}$  nicht etwa annähernd gleich  $\gamma_\nu$  setzen, nämlich dann nicht, wenn  $\mu$  von gleicher oder sogar höherer Größenordnung ist wie  $\sigma\nu_0$ .

### § 7. Berechnung der vom Resonator emittirten und absorbierten Energie.

Der Betrag der vom Resonator in der Zeit  $dt$  emittirten Energie, als einer „langsam veränderlichen“ Grösse, ergiebt sich direct aus der Gleichung (4) als:

$$\frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \overline{\left(\frac{df}{dt}\right)^2} dt$$

oder nach (10), (11) und (3):

$$(14) \quad \begin{aligned} &= \frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \cdot \frac{K}{L} \cdot \bar{f}^2 dt \\ &= \frac{8\pi^2\nu_0^2}{3c^3} \cdot \frac{1}{L} \cdot U_0 \cdot dt \\ &= 2\sigma\nu_0 U_0 dt. \end{aligned}$$

— Die in einem Zeitelement vom Resonator emittirte Energie ist proportional der Energie des Resonators, ferner seiner Schwingungszahl und seinem logarithmischen Decrement.

Der Betrag der vom Resonator absorbierten Energie, als einer „langsam veränderlichen“ Grösse, lässt sich aus (4) entweder berechnen durch die Bildung des Mittelwertes von  $Z \cdot (df/dt)$  mit Hülfe der bekannten Ausdrücke für  $Z$  und  $f$ , oder kürzer direct aus der soeben gefundenen Form jener Gleichung:

$$(15) \quad Z \cdot \overline{\frac{df}{dt}} dt = dU_0 + 2\sigma\nu_0 U_0 dt.$$

Setzt man für  $U_0$  den in (13) gegebenen Wert, so ergibt sich für die in der Zeit  $dt$  vom Resonator absorbierte Energie der Wert:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} dt \cdot \int d\mu (a'_\mu \sin 2\pi\mu t + b'_\mu \cos 2\pi\mu t), \\ \text{wobei:} \quad a'_\mu = 2\sigma v_0 a_\mu - 2\pi\mu b_\mu \\ \quad b'_\mu = 2\sigma v_0 b_\mu + 2\pi\mu a_\mu. \end{array} \right.$$

Diese Größen wollen wir nun mit der Intensität der erregenden Schwingung in eine allgemeine Beziehung bringen, wobei immer festzuhalten ist, dass das Verhältnis  $\mu : \sigma v_0$  beliebig grosse und kleine Werte annehmen kann.

#### § 8. Spectrale Zerlegung der Intensität der erregenden Schwingung.

Von den bisher in unseren Gleichungen auftretenden Energiegrößen dürfen wir als direct messbar ansehen nur die Intensität  $J$  der erregenden Schwingung und die Energie  $U_0$  des Resonators. Dieselben stehen aber im allgemeinen in keinem einfachen Zusammenhang miteinander, da die Energie des Resonators nicht allein von der Gesamtintensität  $J$  der erregenden Schwingung  $Z$ , sondern noch von specielleren Eigentümlichkeiten dieser Schwingung abhängt. Man kann nun offenbar die Eigenschaften einer bestimmten erregenden Schwingung  $Z$  dadurch weiter verfolgen, dass man die zu untersuchende Schwingung  $Z$  auf verschiedene Resonatoren wirken lässt und die Energie misst, welche ein jeder Resonator einzeln unter dem Einfluss derselben erregenden Schwingung  $Z$  annimmt. Es ist dies ganz die nämliche Methode, welche in der Akustik zur Analyse eines Klanges angewendet wird.

Hierauf gründen wir unsere Definition der in der Gesamtintensität  $J$  enthaltenen Intensität  $\mathfrak{J}_v$  einer bestimmten Schwingungszahl  $v$ . Wir setzen nämlich:

$$(17) \quad J = \int_0^{\infty} \mathfrak{J}_v dv$$

und definiren  $\mathfrak{J}_v$ , eine „langsam veränderliche“ Function der beiden Variablen  $v$  und  $t$ , durch die Energie, welche ein Resonator mit der Schwingungszahl  $v$  unter dem Einfluss der erregenden Schwingung  $Z$  annimmt.

Hier ist aber sogleich noch ein wichtiger Punkt zu erledigen. Da nämlich die Energie eines von der Schwingung  $Z$  erregten Resonators nicht allein von seiner Eigenschwingung, sondern außerdem auch von seiner Dämpfung abhängt, so ist noch auf eine geeignete Wahl der Dämpfungsconstanten des zur Messung der Intensität  $\mathfrak{J}$ , benutzten Resonators Rücksicht zu nehmen. Damit der Resonator auf eine bestimmte Schwingungszahl und nicht etwa auf ein endliches Intervall von Schwingungszahlen merklich reagirt, muss sein Dämpfungsdecrement klein sein. Es darf aber auch andererseits nicht allzu klein genommen werden; denn ein Resonator mit sehr kleiner Dämpfung braucht sehr lange Zeit zum Abklingen, und ein solcher Resonator würde den Zweck, durch sein Mitschwingen jederzeit eine *gleichzeitige* Eigenschaft der ihn erregenden, im allgemeinen mit der Zeit veränderlichen Schwingung anzugeben, nicht erfüllen, da seine Energie nicht von der gleichzeitigen Beschaffenheit, sondern zugleich auch von der Vorgeschichte der erregenden Schwingung abhängen würde. Die Energie des Resonators würde also nicht die Intensität  $\mathfrak{J}$ , selber, sondern einen gewissen, über einen grösseren Zeitraum erstreckten Mittelwert dieser Grösse zum Ausdruck bringen.

Um diesen Umstand zu berücksichtigen, wählen wir das logarithmische Decrement  $\varrho$  aller zur Analyse der erregenden Schwingung  $Z$  benutzten Resonatoren zwar klein gegen 1, machen aber doch  $\varrho \nu$  gross gegen alle  $\mu$ , was stets möglich ist, da nach (9)  $u$  klein ist gegen  $\nu$ . Dann ist der Zustand eines analysirenden Resonators, z. B. desjenigen mit der Schwingungszahl  $\nu_0$ , vollständig bestimmt durch die gleichzeitige Beschaffenheit der erregenden Schwingung, und man kann sagen, dass der Resonator alle Intensitätsschwankungen der erregenden Schwingung momentan anzeigt. In der That ersieht man z. B. leicht aus (16), wenn man darin  $\varrho$  statt  $\sigma$  setzt, dass die Glieder mit dem Factor  $\mu$  gegen die Glieder mit dem Factor  $\varrho \nu_0$  verschwinden und dass dadurch die vom Resonator absorbierte Energie proportional wird seiner augenblicklichen Energie  $U_0$ , was nur dann möglich ist, wenn der Zustand des Resonators nur von der gleichzeitigen Beschaffenheit der erregenden Schwingung abhängt.

Unter den gemachten Voraussetzungen ist die in der Ge-

samtintensität  $J$  der erregenden Schwingung enthaltene Intensität der Schwingungszahl  $\nu_0$ , die wir kurz mit  $\mathfrak{J}_0$  bezeichnen wollen, nach (12) als Function der Zeit gegeben durch:

$$\mathfrak{J}_0 = x_0 \cdot \frac{3c^3}{16\pi^2\varrho\nu_0^3} \iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \sin^2 \delta_{\nu} \times \cos(2\pi\mu t - \vartheta_{\nu+\mu} + \vartheta_{\nu}).$$

Hier ist  $x_0$  ein von  $\nu_0$  abhängiger, sogleich zu bestimmender Proportionalitätsfactor; der Winkel  $\delta_{\nu}$  geht aus  $\gamma_{\nu}$  in § 3 hervor, wenn man darin  $\varrho$  statt  $\sigma$  setzt, also:

$$(18) \quad \operatorname{ctg} \delta_{\nu} = \pi \cdot \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\varrho \nu_0 \nu},$$

und  $\delta_{\nu+\mu}$  ist  $= \delta_{\nu}$  gesetzt, da  $\mu$  klein ist gegen  $\varrho \nu_0$ . Der Proportionalitätsfactor  $x_0$  bestimmt sich aus der Bedingung (17). Schreibt man nämlich diese Bedingung nach (7) in der Form:

$$\iint d\mu d\nu C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos(2\pi\mu t - \vartheta_{\nu+\mu} + \vartheta_{\nu}) = \int_0^{\infty} \mathfrak{J}_0 d\nu_0,$$

so folgt aus dem soeben für  $\mathfrak{J}_0$  gefundenen Ausdruck, da  $\mu$  und  $\nu$  nicht von  $\nu_0$  abhängen:

$$1 = \int_0^{\infty} d\nu_0 \cdot \frac{3c^3 x_0}{16\pi^2\varrho\nu_0^3} \cdot \sin^2 \delta_{\nu},$$

oder nach (18):

$$\frac{16\pi^2}{3c^3} = \int_0^{\infty} d\nu_0 \cdot \frac{x_0}{\varrho\nu_0^3} \cdot \frac{1}{1 + \pi^2 \cdot \frac{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}{\varrho^2\nu_0^2\nu^2}}.$$

Da nun  $\varrho$  klein ist gegen 1, so braucht man nur diejenigen Werte der Function unter dem Integralzeichen zu berücksichtigen, für welche  $\nu_0$  nahe  $= \nu$  ist, und erhält so:

$$\frac{16\pi^2}{3c^3} = \frac{x}{2\nu^2}$$

( $x$  ist der Wert von  $x_0$  für  $\nu_0 = \nu$ ), oder:

$$x_0 = \frac{32\pi^2\nu_0^2}{3c^3},$$

welcher Wert thatsächlich den verlangten Wert des letzten Integrals ergiebt.<sup>1)</sup>

Daher ist die Intensität  $\mathfrak{J}_0$  der Schwingungszahl  $\nu_0$ :

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{J}_0 = \int d\mu (\mathfrak{A}_\mu^0 \sin 2\pi\mu t + \mathfrak{B}_\mu^0 \cos 2\pi\mu t), \\ \text{wobei:} \\ \mathfrak{A}_\mu^0 = \frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \sin (\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu), \\ \mathfrak{B}_\mu^0 = \frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \sin^2 \delta_\nu \cos (\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu). \end{array} \right.$$

Im allgemeinen werden die Werte von  $\mathfrak{A}_\mu^0$  und  $\mathfrak{B}_\mu^0$  noch von  $\varrho$  abhängig sein. In diesem Falle kann man von einer Intensität der Schwingungszahl  $\nu_0$  in bestimmtem Sinne gar nicht reden. Wir wollen nun für das folgende die Voraussetzung machen, dass eine jede Schwingungszahl  $\nu$  eine ganz bestimmte, mit der Zeit „langsam veränderliche“ Schwingungsintensität  $\mathfrak{J}_\nu$  besitzt, unabhängig von der zu ihrer Messung dienenden Grösse  $\varrho$ . Dann ist zugleich auch die schon in § 4 eingeführte Bedingung erfüllt, dass eine Gesamtintensität

$$J = \int_0^{\infty} \mathfrak{J}_\nu d\nu$$

der erregenden Schwingung  $Z$  existirt. Auf die Frage, weshalb und inwieweit diese Annahme, welche übrigens in der Wärme- und Lichtstrahlung bisher thatsächlich stets gemacht wurde, in der Natur gerechtfertigt ist, soll hier nicht näher eingegangen werden.

### § 9. Natürliche Strahlung.

Wir haben jetzt die erregende Schwingung  $Z$ , die zu den „schnell veränderlichen“ und daher nicht direct messbaren Grössen gehört, so weit analysirt, dass wir ihre Gesamtintensität  $J$  zu jeder Zeit in eine Reihe von messbaren Grössen zerlegt haben: den Intensitäten  $\mathfrak{J}_\nu$  der verschiedenen Schwin-

1) Diese Deduction ist gegen die frühere Darstellung (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 18. Mai 1899, p. 450), Dank einer mündlichen Bemerkung des Hrn. Boltzmann, etwas verändert worden.

gungszahlen  $\nu$ . Weitere Mittel, um „langsam veränderliche“ Eigenschaften von  $Z$  abzuleiten, besitzen wir nicht; die Methoden der Analyse sind also hiermit erschöpft. Was wir durch sie von der schnell veränderlichen Schwingung  $Z$  kennen gelernt haben, ist aber im Vergleich zu der in ihr noch enthaltenen Mannigfaltigkeit von Eigenschaften nur äusserst wenig. Die Functionen  $C_\nu$  und  $\vartheta_\nu$  selber, in ihrer Abhängigkeit von  $\nu$ , sind und bleiben uns innerhalb eines breiten Spielraumes gänzlich unbekannt.

Stellen wir nun zunächst dasjenige zusammen, was wir durch Messung der Intensität  $\mathfrak{I}_0$  der Schwingungszahl  $\nu_0$ , als einer langsam veränderlichen Function der Zeit  $t$ , über die schnell veränderlichen Grössen  $C_\nu$  und  $\vartheta_\nu$ , erfahren können. Als messbar haben wir in (19) die Grössen  $\mathfrak{A}_\mu^0$  und  $\mathfrak{B}_\mu^0$  zu betrachten, für alle Werte von  $\mu$ . Setzen wir nun:

$$(20) \quad \begin{cases} C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu) = \mathfrak{A}_\mu^0 + \xi, \\ C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu) = \mathfrak{B}_\mu^0 + \eta, \end{cases}$$

wobei  $\xi$  und  $\eta$  schnell veränderliche Functionen von  $\nu$  und  $\mu$  sind, so folgt aus (19):

$$\mathfrak{A}_\mu^0 = \mathfrak{A}_\mu^0 \cdot \frac{2}{\varrho \nu_0} \int d\nu \sin^2 \delta_\nu + \frac{2}{\varrho \nu_0} \int \xi \sin^2 \delta_\nu d\nu.$$

Nun ist mit Rücksicht auf (18):

$$\frac{2}{\varrho \nu_0} \int \sin^2 \delta_\nu d\nu = 1.$$

Folglich:

$$\int \xi \sin^2 \delta_\nu d\nu = 0.$$

Ebenso:

$$\int \eta \sin^2 \delta_\nu d\nu = 0.$$

Da  $\sin \delta_\nu$  für alle Werte von  $\nu$  verschwindet, deren Verhältnis zu  $\nu_0$  nicht nahe gleich 1 ist, so stellt die Grösse  $\mathfrak{A}_\mu^0$  in (20) den langsam veränderlichen *Mittelwert* der schnell veränderlichen Grösse  $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$  für  $\nu$  nahe gleich  $\nu_0$  vor, und ebenso  $\mathfrak{B}_\mu^0$  den entsprechenden Mittelwert der schnell veränderlichen Grösse  $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$ .<sup>1)</sup>

1) Man könnte auch sehr viel einfacher die Intensität  $\mathfrak{I}_\nu$  einer bestimmten Schwingungszahl  $\nu$  durch die genannten Mittelwerte definiren,

Kehren wir nun zu der Untersuchung des Resonators mit der Schwingungszahl  $\nu_0$  und dem Dämpfungsdecrement  $\sigma$  zurück, so ist zunächst von vornherein einleuchtend, dass zur Berechnung des Einflusses, welchen die erregende Schwingung  $Z$  auf den Resonator ausübt, die Kenntnis der Mittelwerthe  $\mathfrak{A}_\mu^0$  und  $\mathfrak{B}_\mu^0$  im allgemeinen noch nicht genügt, sondern dass dazu die Grössen  $C_\nu$  und  $\vartheta_\nu$  selber bekannt sein müssen. In der That ersieht man aus dem in (13) abgeleiteten Ausdruck der Energie  $U_0$  des Resonators, dass diese erst dann genau berechnet werden kann, wenn man die Werte von  $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$  und von  $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$  für jeden Wert von  $\nu$  anzugeben vermag, für den  $\nu: \nu_0$  nahe gleich 1 ist. Mit anderen Worten: die in der erregenden Schwingung enthaltene Intensität  $\mathfrak{J}_0$  der Schwingungszahl  $\nu_0$ , auch wenn sie für alle Zeiten bekannt ist, bestimmt im allgemeinen noch nicht die Energie  $U_0$  des von der Schwingung getroffenen Resonators.

Somit bleibt nichts anderes übrig, als entweder auf die Constatirung eines allgemeinen Zusammenhangs der Grössen  $U_0$  und  $\mathfrak{J}_0$  überhaupt zu verzichten, was aber den Ergebnissen aller Erfahrung zuwiderlaufen würde, oder mittels einer neu einzuführenden Hypothese die vorhandene Kluft zu überbrücken. Die physikalischen Thatsachen entscheiden für die zweite Alternative.

Die Hypothese, welche wir jetzt als die nächstliegende und wohl einzige mögliche einführen und für alles folgende beibehalten wollen, besteht in der Annahme, dass bei der Berechnung von  $U_0$  aus der Gleichung (13) in den Integralen, welche die Werte der Coefficienten  $a_\mu$  und  $b_\mu$  angeben, für die schnell veränderlichen Grössen  $C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$  und  $C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$  — die einzigen von  $C_\nu$  und  $\vartheta_\nu$  abhängigen Grössen, die in diesen Integralen vorkommen — ohne merklichen Fehler ihre langsam veränderlichen Mittelwerte  $\mathfrak{A}_\mu^0$  und  $\mathfrak{B}_\mu^0$  gesetzt werden können. Damit erhält dann die Aufgabe,  $U_0$  aus  $\mathfrak{J}_0$  zu berechnen, eine ganz bestimmte,

---

indem man das für die Gesamtintensität  $J$  aufgestellte Integral (7) einfach in der Form von (17) schreibt und daraus die Werte der  $\mathfrak{A}_\mu$  und  $\mathfrak{B}_\mu$  ableitet. Dann geht aber die hier benutzte physikalische Bedeutung der Definition verloren.

durch Messungen zu verificirende Lösung. Um aber auszudrücken, dass die hier abzuleitenden Gesetze nicht für jede Art Schwingungen, sondern nur mit Ausschliessung gewisser besonderer Einzelfälle gelten, wollen wir jede Art Strahlung, auf welche die hier eingeführte Hypothese passt, als „natürliche“ Strahlung bezeichnen. Dieser Name empfiehlt sich deshalb, weil, wie sich im dritten Abschnitt zeigen wird, der Licht- und Wärmestrahlung tatsächlich die Eigenschaften der „natürlichen“ Strahlung zukommen.

Man kann den Begriff der natürlichen Strahlung noch anschaulicher, aber weniger direct, als oben geschehen, auch dahin fassen, dass bei ihr die Abweichungen der unmessbaren schnell veränderlichen Grössen  $C_{\nu+\mu} C_{\nu} \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_{\nu})$  etc. von ihren messbaren langsam veränderlichen Mittelwerten  $\mathfrak{A}_{\mu}^0$  etc. gänzlich unregelmässig sind.

### § 10. Fundamentalgleichung der entwickelten Theorie.

Gemäss der im vorigen Paragraphen eingeführten Hypothese ergiebt sich aus der Gleichung (13):

$$a_{\mu} = \frac{3 c^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} \int d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \times \sin \gamma_{\nu} (\mathfrak{B}_{\mu}^0 \cos(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}) + \mathfrak{B}_{\mu}^0 \sin(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu})),$$

$$b_{\mu} = \frac{3 c^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} \int d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \times \sin \gamma_{\nu} (\mathfrak{B}_{\mu}^0 \cos(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}) - \mathfrak{A}_{\mu}^0 \sin(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu})),$$

oder:

$$a_{\mu} = \frac{3 c^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} (\mathfrak{A}_{\mu}^0 \alpha + \mathfrak{B}_{\mu}^0 \beta),$$

$$b_{\mu} = \frac{3 c^3}{16 \pi^2 \sigma \nu_0^3} (\mathfrak{B}_{\mu}^0 \alpha - \mathfrak{A}_{\mu}^0 \beta),$$

wobei:

$$\alpha = \int_0^{\infty} d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} \cos(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}),$$

$$\beta = \int_0^{\infty} d\nu \sin \gamma_{\nu+\mu} \sin \gamma_{\nu} \sin(\gamma_{\nu+\mu} - \gamma_{\nu}).$$

Nun ergiebt sich mit Berücksichtigung der in (6) gegebenen Werte von  $\operatorname{ctg} \gamma_{\nu}$  und  $\operatorname{ctg} \gamma_{\nu+\mu}$  durch elementare Rechnungen:

$$\alpha = \frac{\sigma \nu_0}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 \mu^2}{\sigma^2 \nu_0^2}},$$

$$\beta = \frac{\pi \mu}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 \mu^2}{\sigma^2 \nu_0^2}}.$$

Folglich, wenn man daraus  $a_\mu$  und  $b_\mu$  berechnet und die so erhaltenen Werte in (16) einsetzt:

$$a'_\mu = \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \mathfrak{A}_\mu^0,$$

$$b'_\mu = \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \mathfrak{B}_\mu^0.$$

Die in der Zeit  $dt$  vom Resonator absorbirte Energie ist also nach (16):

$$dt \cdot \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \cdot \int d\mu (\mathfrak{A}_\mu^0 \sin 2\pi \mu t + \mathfrak{B}_\mu^0 \cos 2\pi \mu t),$$

oder nach (19):

$$(21) \quad = dt \cdot \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \cdot \mathfrak{J}_0.$$

*Die in einem Zeitelement vom Resonator absorbirte Energie ist proportional der in der erregenden Schwingung enthaltenen Intensität seiner Eigenperiode, ferner seinem logarithmischen Decrement und dem Cubus der Lichtgeschwindigkeit, und umgekehrt proportional der Schwingungszahl.*

Bei der natürlichen Strahlung wird also stets positive Energie absorbirt, was gewöhnlich als selbstverständlich vorausgesetzt wird, aber doch im allgemeinen, wie schon in der zu (4) gemachten Bemerkung betont wurde, nicht der Fall zu sein braucht.

Durch Substitution des Wertes der absorbirten Energie in (15) erhält man schliesslich die Fundamentalgleichung der entwickelten Theorie:

$$dt \cdot \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \cdot \mathfrak{J}_0 = dU_0 + 2\sigma \nu_0 U_0 dt$$

oder:

$$(22) \quad \frac{dU_0}{dt} + 2\sigma \nu_0 U_0 = \frac{3 c^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \mathfrak{J}_0.$$

Diese Differentialgleichung kann zur Berechnung der Energie  $U_0$  des Resonators benutzt werden, wenn die seiner Schwingungs-

zahl entsprechende Intensität  $\mathfrak{J}_0$  der erregenden Schwingung als Function der Zeit gegeben ist. Da die Functionen  $U_0(t)$  und  $\mathfrak{J}_0(t)$  hier nicht mehr durch Fourier'sche Integrale dargestellt zu werden brauchen, so können wir von jetzt ab auch die früher in § 2 eingeführte Beschränkung in Bezug auf das betrachtete Zeitintervall wieder aufheben, und diese und die folgenden Gleichungen als für alle positiven und negativen Zeiten gültig ansehen.

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist:

$$U_0 = \frac{3 e^3 \sigma}{16 \pi^2 \nu_0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{J}_0(x) e^{2 \sigma \nu_0 (x-t)} dx.$$

Für constantes  $\mathfrak{J}_0$  hat man:

$$U_0 = \frac{3 e^3}{32 \pi^2 \nu_0^2} \mathfrak{J}_0.$$

Bei constanter Bestrahlung ist die Energie des Resonators proportional der in der erregenden Schwingung enthaltenen Intensität seiner Schwingungszahl, ferner dem Cubus der Lichtgeschwindigkeit, und umgekehrt proportional dem Quadrat der Schwingungszahl, aber unabhängig von der Dämpfung.

Nachdem wir so die Abhängigkeit der Energie des Resonators von der Intensität der erregenden Schwingung festgestellt haben, wird es unsere nächste Aufgabe sein, die letztere Grösse in Zusammenhang zu bringen mit der im umgebenden Felde stattfindenden Energiestrahlung. Dies geschieht nach bekannten Methoden im nächsten Abschnitt und führt zur Formulirung der Gesetze der Energie und der Entropie.

### Zweiter Abschnitt.

#### Erhaltung der Energie und Vermehrung der Entropie.

Indem wir jetzt zur Untersuchung der Vorgänge in dem den Resonator umgebenden elektromagnetischen Felde übergehen, wollen wir überall im Folgenden von den im vorigen Abschnitt abgeleiteten Resultaten Gebrauch machen, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass dabei überall und zu allen Zeiten die Bedingungen der natürlichen Strahlung erfüllt sind. Dementsprechend brauchen wir künftig nie mehr

mit Amplituden und Phasen zu rechnen, sondern stets nur mit Intensitäten und Energien, d. h. mit „langsam veränderlichen“ (im Sinne des § 5) Grössen. In diesem Sinne ist auch die Bedeutung der unten benutzten Raumelemente und Zeitelemente zu verstehen, nämlich als Grössen, welche unendlich klein sind gegen die Dimensionen der betrachteten Räume und Zeiten, aber immer noch gross gegen die betrachteten Wellenlängen und Schwingungsdauern. Die Wände des durchstrahlten Raumes denken wir uns als ruhende, absolut spiegelnde Flächen, deren Krümmungsradien gross sind gegen alle in Betracht kommenden Wellenlängen. Dann können wir auch von allen Beugungsphänomenen absehen und immer nur von geradliniger Fortpflanzung der Strahlung sprechen.

**§ 11. Intensität der Energiestrahlung von bestimmter Richtung, Schwingungszahl und Polarisation.**

In einem von irgend welchen elektromagnetischen Strahlen durchsetzten Vacuum ist die Intensität der Strahlung an irgend einem Orte  $\mathfrak{O}$  zu einer bestimmten Zeit nach Richtung, Schwingungszahl (Farbe) und Polarisation zu unterscheiden. Um zunächst die Richtung ins Auge zu fassen, denken wir uns von dem Punkte  $\mathfrak{O}$  eine kleine geradlinige Strecke von der Länge  $r$  gezogen in derjenigen Richtung, welche durch die Polarcoordinatenwinkel  $\vartheta$  (zwischen 0 und  $\pi$ ) und  $\varphi$  (zwischen 0 und  $2\pi$ ) bestimmt ist. Denken wir uns nun sowohl im Anfangspunkt  $\mathfrak{O}$  als auch im Endpunkt der Strecke je ein Flächenelement,  $d\sigma$  und  $d\sigma'$ , senkrecht zu  $r$  gelegt, so wird die gesamte Energiemenge, welche in der Zeit  $dt$  durch die bei  $\mathfrak{O}$  liegende Fläche  $d\sigma$  der Fläche  $d\sigma'$  zugestrahlt wird, gleich sein dem Ausdruck:

$$(23) \quad dt \cdot \frac{d\sigma \cdot d\sigma'}{r^2} \cdot K,$$

wobei  $K$ , die Intensität der Energiestrahlung in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$ , eine endliche positive Function des Ortes, der Zeit und der beiden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  bedeutet. Setzt man darin z. B. für  $\vartheta$  den Wert  $\pi - \vartheta$  und für  $\varphi$  den Wert  $\varphi + \pi$ , so erhält man für  $K$  die Intensität der Energiestrahlung in der entgegengesetzten Richtung, eine von der vorigen im allgemeinen gänzlich verschiedene Grösse.

Weiter lässt sich die Strahlung  $K$  zerlegen in eine Reihe von monochromatischen, in derselben Richtung fortschreitenden Strahlen, bei deren jedem außer der Intensität noch die Polarisation zu unterscheiden ist. Zerlegt man einen in bestimmter Richtung fortschreitenden monochromatischen Strahl von beliebigem Polarisationszustande in zwei geradlinig polarisierte Componenten, deren Polarisationsebenen aufeinander senkrecht stehen, im übrigen aber beliebig sind, so ist bekanntlich die Summe der Intensitäten der beiden Componenten gleich der Intensität des ganzen Strahles, unabhängig von der Orientirung des Ebenenpaars. Die Grösse der beiden Componenten kann stets dargestellt werden durch zwei Ausdrücke von der Form:

$$\mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega$$

und

$$\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega,$$

wobei  $\omega$  das Azimut der Polarisationsebene einer Componente bedeutet. Die Summe dieser beiden Ausdrücke ergiebt in der That die Intensität des ganzen Strahles:  $\mathfrak{K} + \mathfrak{K}'$ , unabhängig von  $\omega$ .  $\mathfrak{K}$  und  $\mathfrak{K}'$  repräsentiren zugleich den grössten und den kleinsten Wert der Intensität, den eine Componente überhaupt annehmen kann (für  $\omega = 0$  und  $\omega = \pi/2$ ). Daher wollen wir diese Werte die „Hauptwerte der Intensität“ und die entsprechenden Polarisationsebenen die „Hauptpolarisationsebenen“ des Strahles nennen. Beide sind natürlich im allgemeinen mit der Zeit veränderlich. Somit können wir allgemein setzen:

$$(24) \quad K = \int_0^{\infty} d\nu (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}'_\nu),$$

wobei die positiven Grössen  $\mathfrak{K}_\nu$  und  $\mathfrak{K}'_\nu$ , die beiden Hauptwerte der Strahlungsintensität von der Schwingungszahl  $\nu$ , außer von  $\nu$  noch vom Orte, von der Zeit und von den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängen. Für unpolarisierte Strahlen ist  $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}'_\nu$  und

$$(25) \quad K = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{K}_\nu d\nu.$$

## § 12. Energie und Energiedichte.

Die totale Energie  $U_t$  eines durchstrahlten Vacuums und einer darin befindlichen Anzahl von Resonatoren der betrachteten Art ist von der Form:

$$(26) \quad U_t = \Sigma U + \int u d\tau,$$

wobei  $U$  die Energie eines einzelnen Resonators (der im vorigen Abschnitt hinzugefügte Index 0 kann von jetzt an überall weggelassen werden),  $\Sigma$  die Summation über alle Resonatoren, und  $u$  die Dichte der strahlenden Energie im Raumelement  $d\tau$  des Vacuums bezeichnet. Da die Resonatoren verschwindend kleine Räume einnehmen, so ist es gleichgültig, ob in dem Integral die Integration auch über die von den Resonatoren erfüllten Räume erstreckt wird oder nicht.

Berechnen wir nun die Energiedichte  $u$ , eine Function des Ortes und der Zeit, für irgend einen Punkt  $\Omega$  des Vacuums, aus der Strahlungsintensität  $K$ . Zu diesem Zwecke legen wir um den Punkt  $\Omega$  als Centrum eine Kugelfläche vom kleinen Radius  $r$ . Alle Strahlen, die durch das Kugelzentrum hindurchgehen, kommen von Elementen der Kugelfläche her. Betrachten wir z. B. denjenigen Strahl, welcher in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  durch das Centrum geht; derselbe kommt von einem Flächenelement  $ds$  her, dessen Lage durch die Polarcoordinaten  $r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi$  bestimmt ist.

Die Energiemenge, welche dieser Strahl in der Zeit  $dt$  durch ein beim Kugelzentrum befindliches, senkrecht zu seiner Fortpflanzungsrichtung orientirtes Flächenelement  $d\sigma$  hindurchsendet, beträgt nach (23):

$$dt \cdot \frac{d\sigma \cdot ds}{r^2} \cdot K.$$

Folglich die Energiedichte, die dieser Strahl im Kugelzentrum besitzt, durch Division mit  $d\sigma$  und mit der in der Zeit  $dt$  zurückgelegten Strecke  $c \cdot dt$ :

$$\frac{ds}{c r^2} \cdot K.$$

Durch Integration über alle Elemente  $ds$  der Kugelfläche erhält man also die gesamte elektromagnetische Energiedichte im Kugelzentrum  $\Omega$ :

$$u = \int \frac{ds}{c r^2} \cdot K$$

oder, da

$$ds = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = r^2 \cdot d\Omega,$$

wenn man mit  $d\Omega$  den Öffnungswinkel des dem Element  $ds$  entsprechenden Kegels bezeichnet:

$$(27) \quad u = \int \frac{1}{c} K \cdot d\Omega,$$

eine Grösse, die nur mehr von Ort und Zeit abhängt.

Ist speciell die Strahlungsintensität  $K$  nach allen Richtungen constant, so ergiebt sich hieraus die oft benutzte Beziehung:

$$(28) \quad u = \frac{K}{c} \int d\Omega = \frac{4\pi K}{c}.$$

Durch Substitution des Wertes von  $K$  aus (24) findet man auch leicht die Energiedichte, die jeder einzelne monochromatische Strahl in irgend einem Punkt des Raumes zu irgend einer Zeit besitzt.

Andererseits ist die räumliche Dichte der elektromagnetischen Energie in einem Punkte des Vacuums:

$$u = \frac{1}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2),$$

wo  $X^2, Y^2, Z^2, L^2, M^2, N^2$  die Quadrate der Componenten des elektromagnetischen Feldes bedeuten, als „langsam veränderliche“ Grössen (§ 5) betrachtet, und daher mit dem auf den Mittelwert deutenden Querstrich versehen. Da für jeden einzelnen Strahl die mittlere elektrische und magnetische Energie gleich sind, so kann man immer schreiben:

$$(29) \quad u = \frac{1}{4\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2).$$

### § 13. Intensität der einen Resonator erregenden Schwingung.

Nun nehmen wir in dem Centrum  $\mathfrak{O}$  der vorhin betrachteten Kugel einen Resonator der im ersten Abschnitt untersuchten Art befindlich an, dessen Axe wir zur  $Z$ -Axe machen. Dann ist die Intensität der den Resonator erregenden Schwingung nach § 4:

$$J = Z^2.$$

Wir wollen daher nun den Wert von  $\bar{Z}^2$  berechnen. Zu diesem Zweck müssen wir auch auf die Polarisation der den Punkt  $\mathfrak{O}$  treffenden monochromatischen Strahlen Rücksicht nehmen. Fassen wir also wieder denjenigen Strahl ins Auge, der, vom Flächenelemente  $ds$  am Orte  $(r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi)$  kommend, in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  den Punkt  $\mathfrak{O}$  trifft, so zerfällt derselbe in eine Reihe monochromatischer Strahlen, von denen einer die Hauptwerte der Intensität  $\mathfrak{K}$  und  $\mathfrak{K}'$  besitzen möge. Bezeichnen wir nun den Winkel, welchen die zur Hauptintensität  $\mathfrak{K}$  gehörige Polarisationsebene mit der durch die Richtung des Strahles und die  $Z$ -Axe (die Resonatoraxe) gelegten Ebene bildet, mit  $\omega$ , einerlei in welchem Quadranten, so lässt sich der ganze monochromatische Strahl zerlegen in die beiden geradlinig und senkrecht aufeinander polarisierten Componenten:

$$(30) \quad \begin{cases} \mathfrak{K} \cos^2 \omega + \mathfrak{K}' \sin^2 \omega, \\ \mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega, \end{cases}$$

von denen die erste in der durch die  $Z$ -Axe gehenden Ebene polarisiert ist, da sie für  $\omega = 0$  gleich  $\mathfrak{K}$  wird. Diese Componente liefert *keinen* Beitrag zu dem Werthe von  $\bar{Z}^2$  im Punkte  $\mathfrak{O}$ , weil die elektrische Kraft eines geradlinig polarisierten Strahles senkrecht steht auf der Polarisationsebene. Es bleibt also nur übrig die zweite Componente, deren elektrische Kraft den Winkel  $\pi/2 - \vartheta$  mit der  $Z$ -Axe bildet. Nun ist nach dem Poynting'schen Satze die Intensität eines geradlinig polarisierten Strahles im Vacuum gleich  $c/4\pi$  mal dem mittleren Quadrat der elektrischen Kraft. Folglich ist das mittlere Quadrat der elektrischen Kraft des hier betrachteten Strahles:

$$\frac{4\pi}{c} (\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega)$$

und das mittlere Quadrat der Componente davon in der Richtung der  $Z$ -Axe:

$$(31) \quad \frac{4\pi}{c} (\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \sin^2 \vartheta.$$

Durch Integration über alle Schwingungszahlen und alle Öffnungswinkel erhalten wir mithin den gesuchten Wert:

$$(32) \quad \bar{Z}^2 = \frac{4\pi}{c} \int \sin^2 \vartheta \, d\Omega \int d\nu (\mathfrak{K} \sin^2 \omega_\nu + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega_\nu) = J.$$

Sind speciell alle Strahlen unpolarisiert und die Strahlungsintensität nach allen Richtungen constant, so ist  $\mathfrak{K}_v = \mathfrak{K}'_v$  und, da:

$$\int \sin^2 \vartheta d\Omega = \iint \sin^3 \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{8\pi}{3},$$

$$Z^2 = \frac{32\pi^2}{3c} \int \mathfrak{K}_v d\nu = \bar{X}^2 = Y^2$$

und durch Substitution in (29) und in (25):

$$u = \frac{8\pi}{c} \int \mathfrak{K}_v d\nu = \frac{4\pi K}{c},$$

übereinstimmend mit (28).

Nehmen wir nun nach § 8 die spectrale Zerlegung der Intensität  $J$  vor:

$$J = \int \mathfrak{J}_v d\nu,$$

so ergibt sich durch Vergleichung mit (32) für die in der erregenden Schwingung enthaltene Intensität einer bestimmten Schwingungszahl  $v$  der Wert:

$$(33) \quad \mathfrak{J}_v = \frac{4\pi}{c} \int \sin^2 \vartheta d\Omega (\mathfrak{K}_v \sin^2 \omega_v + \mathfrak{K}'_v \cos^2 \omega_v).$$

Da nun  $\mathfrak{J}$  mit der Energie  $U$  des Resonators durch die Gleichung (22) zusammenhängt, so ist hiermit die Möglichkeit gegeben, die Schwingung des Resonators zu berechnen, wenn die Intensitäten und Polarisationen aller den Resonator treffenden Strahlen für alle Zeiten bekannt sind. Insbesondere ergiebt sich für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmässige Strahlung:

$$\mathfrak{J} = \frac{32\pi^2}{3c} \mathfrak{K}$$

und nach (22):

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma v U = \frac{2c^2\sigma}{v} \mathfrak{K}.$$

Ist die Strahlung auch noch unabhängig von der Zeit, oder der Strahlungszustand „stationär“, so ist auch  $U$  von der Zeit unabhängig und:

$$(34) \quad U = \frac{c^3}{v^2} \mathfrak{K}.$$

## § 14. Absorbirte und emittirte Energie.

Die ganze in der Zeit  $dt$  von dem Resonator absorbirte Energie beträgt nach (21):

$$dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{16 \pi^2 \nu} \cdot \mathfrak{J}$$

oder nach (33):

$$dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \int \sin^2 \vartheta d\Omega (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega).$$

Daher wird von der in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  auf den Resonator fallenden Strahlung in der Zeit  $dt$  der Energiebetrag:

$$dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \sin^2 \vartheta d\Omega$$

absorbirt.

Nun beträgt die Intensität der in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  auf den Resonator fallenden Strahlung, soweit sie „absorbirbar“ ist, d. h. die dem Resonator entsprechende Schwingungszahl und Polarisation besitzt, nach (31), da der Factor  $4 \pi/c$  hier wegzulassen ist:

$$(35) \quad (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \sin^2 \vartheta.$$

Daraus ergiebt sich der Satz: Der absolute Betrag der vom Resonator in der Zeit  $dt$  absorbirten Energie wird erhalten, wenn man die Intensität der in irgend einer Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  auf ihn fallenden absorbirbaren Strahlung mit

$$(36) \quad dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot d\Omega$$

multiplicirt und diesen Ausdruck über alle Richtungen  $(\vartheta, \varphi)$  integriert. Der Factor  $3 c^2 \sigma/4 \pi \nu$  bestimmt also die Breite des vom Resonator aufgefangenen Strahlenbündels, indem er ein Maass liefert für das Product aus dem Querschnitt des Resonators und der Breite des von ihm beeinflussten Spectralbezirkes.

Auf der anderen Seite beträgt die vom Resonator in der Zeit  $dt$  nach allen Richtungen emittirte Energie nach (14):

$$dt \cdot 2 \sigma \nu U$$

oder, was dasselbe ist:

$$dt \cdot \frac{3 \sigma \nu}{4 \pi} U \int \sin^2 \vartheta d\Omega.$$

Da nun die Intensität der vom Resonator in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  emittirten Strahlung bekanntlich unabhängig ist von  $\varphi$  und proportional  $\sin^2 \vartheta$ , so beträgt die in der Zeit  $dt$  in dieser Richtung emittirte Energie:

$$dt \cdot \frac{3 \sigma \nu}{4 \pi} U \sin^2 \vartheta d\Omega$$

und die Intensität der vom Resonator in derselben Richtung emittirten Strahlung, durch Division mit (36):

$$(37) \quad \frac{r^2 U \sin^2 \vartheta}{c^2}.$$

Für den am Schluss des vorigen Paragraphen betrachteten „stationären“ Strahlungszustand ist

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' \quad \text{und} \quad U = \frac{c^2}{r^2} \mathfrak{R}.$$

Man sieht also, dass im stationären Strahlungszustand die Intensität (35) der in irgend einer Richtung auf den Resonator fallenden absorbirebaren Strahlung gleich ist der Intensität (37) der in derselben Richtung vom Resonator emittirten Strahlung, wie es sein muss.

#### § 15. Intensität und Polarisation der den Resonator passirenden Strahlenbündel.

Wir wollen nun, als Vorbereitung für die folgenden Deductionen, die Eigenschaften der verschiedenen den Resonator passirenden Strahlenbündel noch näher ins Auge fassen. Von allen Seiten treffen Strahlen auf den im Anfangspunkt  $\mathfrak{O}$  der Coordinaten liegend gedachten Resonator; betrachten wir denjenigen Strahl, welcher in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$ , also von einem Punkte mit den Polarcoordinaten  $\pi - \vartheta, \varphi + \pi$  kommend, auf den Resonator fällt, so können wir ihn uns zunächst zerlegt denken in seine monochromatischen Bestandteile, und brauchen uns nur mit demjenigen dieser Bestandteile weiter zu beschäftigen, welcher der Schwingungszahl  $\nu$  des Resonators entspricht; denn alle übrigen Strahlen streichen über den Resonator einfach hinweg, ohne ihn zu beeinflussen oder von ihm beeinflusst zu werden. Die Intensität des monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl  $\nu$  ist:

$$\mathfrak{R} + \mathfrak{R}',$$

wenn  $\mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{R}'$  die Hauptintensitäten vorstellen. Dieser Strahl wird nun je nach den Richtungen seiner Hauptpolarisationsebenen in zwei Componenten (30) zerlegt.

Die eine Componente:

$$\mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega$$

geht direct über den Resonator hinweg und tritt völlig ungeändert auf der anderen Seite wieder aus; sie liefert also einen in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  vom Resonator ausgehenden geradlinig polarisierten Strahl, dessen Polarisationsebene durch die Axe des Resonators hindurchgeht, und dessen Intensität beträgt:

$$(38) \quad \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega = \mathfrak{R}''.$$

Die andere, senkrecht auf der vorigen polarisierte Componente:

$$\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega$$

zerfällt wiederum in zwei Teile:

$$(\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta$$

und:

$$(\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \sin^2 \vartheta,$$

von denen der erste ungeändert durch den Resonator hindurchpassiert, der zweite dagegen absorbiert wird. Statt des letzteren erscheint aber in der vom Resonator ausgehenden Strahlung die Intensität des emittirten Strahles (37):

$$\frac{\nu^2 U \sin^2 \vartheta}{c^3}.$$

Diese liefert zusammen mit dem ersten, unverändert gebliebenen Theil die gesammte Intensität des vom Resonator in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  ausgehenden, senkrecht auf (38) polarisierten Strahles:

$$(39) \quad (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta = \mathfrak{R}'''.$$

Im ganzen haben wir also schliesslich in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  vom Resonator ausgehend einen aus zwei senkrecht zu einander polarisierten Componenten zusammengesetzten Strahl, dessen eine Polarisationsebene durch die Axe des Resonators geht und dessen Hauptintensitäten die Werte  $\mathfrak{R}''$  und  $\mathfrak{R}'''$  besitzen.

## § 16. Erhaltung der Energie.

Es ist nun leicht, sich Rechenschaft zu geben von der Erhaltung der Gesamtenergie des Systemes auf Grund der localen darin stattfindenden Energieänderungen.

Wenn gar kein Resonator im Felde vorhanden ist, so behält ein jedes der zweifach unendlich vielen elementaren Strahlenbündel beim geradlinigen Fortschreiten mit seiner Intensität auch seine Energie unverändert bei, auch bei der Reflexion an einer als eben und absolut spiegelnd vorausgesetzten Grenzfläche des Feldes.

Jeder Resonator dagegen bewirkt im allgemeinen eine Aenderung der ihn treffenden Strahlenbündel. Berechnen wir die ganze Energieänderung, die der oben betrachtete Resonator in der Zeit  $dt$  in dem ihn umgebenden Felde hervorruft. Dabei brauchen wir nur diejenigen monochromatischen Strahlen zu berücksichtigen, welche der Schwingungszahl  $\nu$  des Resonators entsprechen, da die übrigen durch ihn gar nicht alterirt werden.

In der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  wird der Resonator von einem irgendwie polarisirten Strahlenbündel getroffen, dessen Intensität durch die Summe der beiden Hauptintensitäten  $\mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{R}'$  gegeben ist. Dieses Strahlenbündel lässt, der Bedeutung des Ausdruckes (36) gemäss, in der Zeit  $dt$  die Energie:

$$(\mathfrak{R} + \mathfrak{R}') dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} d\Omega$$

auf den Resonator fallen, und dadurch wird auf der Seite der an kommenden Strahlen der nämliche Energiebetrag dem Felde entzogen. Auf der anderen Seite geht dafür vom Resonator in derselben Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  ein in bestimmter Weise polarisirtes Strahlenbündel aus, dessen Intensität durch die Summe der beiden Hauptintensitäten  $\mathfrak{R}''$  und  $\mathfrak{R}'''$  gegeben ist. Dadurch wird dem umgebenden Felde in der Zeit  $dt$  der Energiebetrag

$$(\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''') dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} d\Omega$$

zugeführt.

Im ganzen beträgt also die in der Zeit  $dt$  eingetretene Energieänderung des den Resonator umgebenden Feldes, durch

Subtraction des vorletzten Ausdrückes vom letzten und Integration über  $d\Omega$ :

$$dt \cdot \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' - \mathfrak{K} - \mathfrak{K}').$$

Nimmt man dazu die in derselben Zeit eingetretene Energieänderung des Resonators:

$$dt \cdot \frac{dU}{dt},$$

so verlangt das Prinzip der Erhaltung der Energie, dass die Summe der letzten beiden Ausdrücke verschwindet, d. h. dass

$$(40) \quad \frac{dU}{dt} + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' - \mathfrak{K} - \mathfrak{K}') = 0,$$

und das ist in der That der Inhalt der beiden Gleichungen (22) und (33), wenn man berücksichtigt, dass nach (38) und (39):

$$\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' - \mathfrak{K} - \mathfrak{K}' = \left( \frac{\nu^2 U}{c^2} - \mathfrak{K} \sin^2 \omega - \mathfrak{K}' \cos^2 \omega \right) \sin^2 \vartheta.$$

### § 17. Definition der elektromagnetischen Entropie.

Wir definieren jetzt, analog der für die totale Energie  $U_t$  des Systemes aufgestellten Gleichung (26), eine neue Grösse  $S_t$ , die ebenfalls durch den augenblicklichen Zustand des Systems bestimmt ist und die wir die *totale elektromagnetische Entropie des Systemes* nennen:

$$S_t = \sum S + \int s d\tau.$$

Die Summation  $\Sigma$  ist wieder über alle Resonatoren, die Integration über alle Raumelemente  $d\tau$  des durchstrahlten Feldes zu erstrecken. Daher nennen wir  $S$  die Entropie eines einzelnen Resonators und  $s$  die Entropiedichte in einem Punkte des Feldes.

Die Entropie  $S$  eines Resonators mit der Schwingungszahl  $\nu$  und der Energie  $U$  definiren wir folgendermaassen:

$$(41) \quad S = - \frac{U}{a\nu} \log \frac{U}{e b \nu},$$

wobei  $a$  und  $b$  zwei universelle positive Constanten bezeichnen, deren Zahlenwerte im absoluten C.G.S.-System im folgenden

Abschnitt (§ 25) auf thermodynamischem Wege ermittelt werden;  $e$ , die Basis der natürlichen Logarithmen, ist nur aus äusseren Zweckmässigkeitsgründen hinzugefügt.

Die räumliche Entropiedichte  $s$  in einem Punkte  $\mathfrak{O}$  des durchstrahlten Feldes bestimmen wir ebenso wie die räumliche Energiedichte  $u$  aus der Betrachtung aller Strahlen, die diesen Punkt durchkreuzen. Wir schreiben nämlich jedem Strahlbündel ausser einer bestimmten Energie auch eine bestimmte Entropie zu, die sich mit dem Bündel zusammen fortpflanzt. Denken wir uns, ganz ebenso wie im § 11, vom Punkte  $\Sigma$  aus in irgend einer Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  eine kleine geradlinige Strecke  $r$  gezogen und sowohl im Anfangspunkt als auch im Endpunkt der Strecke je ein Flächenelement,  $d\sigma$  und  $d\sigma'$ , senkrecht zu  $r$  gelegt, so sei der Gesamtbetrag der Entropie, welche in der Zeit  $dt$  durch die Fläche  $d\sigma$  der Fläche  $d\sigma'$  zugestrahlt wird, gleich dem Ausdruck:

$$(42) \quad dt \cdot \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} \cdot L,$$

wobei  $L$ , die Intensität der Entropiestrahlung in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$ , auf sogleich näher anzugebende Weise von der Beschaffenheit der Strahlung abhängt.

Wir setzen  $L$ , ebenso wie  $K$  im § 11, gleich einer Summe, deren Glieder durch die einzelnen monochromatischen in derselben Richtung fortschreitenden Strahlen bedingt werden, und definiren die Intensität der Entropiestrahlung eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der Intensität  $\mathfrak{K}$  durch den Ausdruck:

$$(43) \quad - \frac{\mathfrak{K}}{a \nu} \log \frac{c^2 \mathfrak{K}}{e b \nu^2} = \mathfrak{L}.$$

Der beim Vergleich mit (41) hinter dem Logarithmenzeichen auftretende Factor  $c^2/\nu^2$  ist durch die Gleichung (34) bedingt.

In dem allgemeinen Fall, dass der monochromatische Strahl nicht geradlinig polarisiert ist, sondern die Hauptintensitäten  $\mathfrak{K}$  und  $\mathfrak{K}'$  besitzt, beträgt die Intensität seiner Entropiestrahlung:

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}',$$

wobei  $\mathfrak{L}'$  den Wert bedeutet, den der Ausdruck (43) für  $\mathfrak{K}'$  statt  $\mathfrak{K}$  annimmt. Daher ist die Gesamtintensität der Entropiestrahlung in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$ :

$$L = \int_0^{\infty} d\nu (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}')$$

und die räumliche Entropiedichte, analog der Gleichung (27):

$$s = \frac{1}{e} \int L \cdot d\Omega.$$

Sind speciell alle durch  $\Sigma$  gehenden Strahlen unpolarisiert und ihre Intensität unabhängig von der Richtung, so wird  $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}'$ ,

$$(44) \quad L = 2 \int_0^{\infty} d\nu \cdot \mathfrak{L}$$

und:

$$(45) \quad s = \frac{4\pi L}{e} = \frac{8\pi}{e} \cdot \int_0^{\infty} d\nu \cdot \mathfrak{L}.$$

Die Bedeutung der vorstehenden Definition der elektromagnetischen Entropie beruht darauf, dass mit ihrer Hülfe das Princip der Vermehrung der Entropie für die hier betrachteten Strahlungsvorgänge als gültig nachgewiesen werden kann, und weiter darauf, dass die nämliche Definition, durch eine Identificirung der elektromagnetischen mit der bekannten thermodynamischen Entropie, zu einer thermodynamischen Deutung der elektromagnetischen Strahlungsvorgänge, sowie zu einer Formulirung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für alle Erscheinungen der Wärmestrahlung führt. Daraus folgen dann unter anderem die Gesetze des stationären Strahlungszustandes, in welchem die Entropie den grössten Wert annimmt, dessen sie nach den gegebenen Bedingungen des Systemes fähig ist.

Der Beweis für die angegebenen Eigenschaften der elektromagnetischen Entropie ist dann geliefert, wenn gezeigt werden kann, dass in allen elektromagnetischen und thermodynamischen Proceszen die totale Entropie des Systemes zunimmt. Für die hier betrachteten Strahlungsvorgänge, die allerdings noch lange nicht die allgemeinsten sind, wird dieser Nachweis im folgenden Paragraphen geführt und dadurch zugleich auch deren irreversibler Charakter dargethan, während die thermodynamischen Folgerungen erst im letzten Abschnitt Besprechung finden.

Ueber die *Nothwendigkeit* der gegebenen Definition der Entropie vgl. unten § 23.

## § 18. Vermehrung der Entropie.

Wir wollen nun, auf Grund vorstehender Definition, die Änderung berechnen, welche die totale Entropie  $S_t$  unseres Systemes im Zeitelement  $dt$  erleidet. Wir halten uns dabei genau an die analoge im § 16 für die Energie des Systemes durchgeführte Rechnung.

Wenn gar kein Resonator im Felde vorhanden ist, so behält ein jedes der zweifach unendlich vielen Strahlenbündel beim geradlinigen Fortschreiten zugleich mit seiner Intensität seine Entropie unverändert bei, auch bei der Reflexion an einer als eben und absolut spiegelnd vorausgesetzten Grenzfläche des Feldes. Durch die Strahlungsvorgänge im freien Felde kann also keine Entropieänderung des Systemes hervorgerufen werden. Dagegen bewirkt jeder Resonator im allgemeinen eine Entropieänderung der ihn treffenden Strahlenbündel. Berechnen wir die ganze Entropieänderung, welche der oben betrachtete Resonator in der Zeit  $dt$  in dem ihn umgebenden Felde hervorruft. Dabei brauchen wir nur diejenigen monochromatischen Strahlen zu berücksichtigen, welche der Schwingungszahl  $\nu$  des Resonators entsprechen, da die übrigen durch ihn gar nicht alterirt werden.

In der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  wird der Resonator von einem irgendwie polarisierten Strahlenbündel getroffen, dessen Energiestrahlung die Hauptintensitäten  $\mathfrak{I}$  und  $\mathfrak{I}'$ , und dessen Entropiestrahlung daher die Intensität  $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$  besitzt. Dieses Strahlenbündel lässt, der Bedeutung des Ausdrückes (36) gemäss, in der Zeit  $dt$  die Entropie:

$$(\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') \cdot dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot d \Omega$$

auf den Resonator fallen, und dadurch wird auf der Seite der ankommenden Strahlen der nämliche Entropiebetrag dem Felde entzogen. Auf der anderen Seite geht vom Resonator in derselben Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  ein in bestimmter Weise polarisiertes Strahlenbündel aus, dessen Energiestrahlung die Hauptintensitäten  $\mathfrak{I}''$  und  $\mathfrak{I}'''$ , und dessen Entropiestrahlung daher die entsprechende Intensität  $\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}'''$  besitzt. Dadurch wird dem umgebenden Felde in der Zeit  $dt$  die Entropie:

$$(\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L''}') dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot d \Omega$$

zugeführt. Im ganzen beträgt also die in der Zeit  $dt$  eingetretene Entropieänderung des den Resonator umgebenden Feldes, durch Subtraction des vorletzten Ausdrückes vom letzten und Integration über  $d\Omega$ :

$$(46) \quad dt \cdot \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}').$$

Nimmt man dazu nach (41) die in derselben Zeit erfolgte Entropieänderung des Resonators:

$$\frac{dS_t}{dt} \cdot dt = -\frac{1}{a\nu} \frac{dU}{dt} \cdot \log \frac{U}{b\nu},$$

so ergibt sich durch Addition zu (46) und Summation über alle Resonatoren die gesuchte Änderung der totalen Entropie des Systemes:

$$\frac{dS_t}{dt} \cdot dt = dt \cdot \sum \left[ \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}') - \frac{1}{a\nu} \frac{dU}{dt} \log \frac{U}{b\nu} \right].$$

Wir wollen nun weiter den Nachweis führen, dass der Ausdruck hinter dem  $\Sigma$ -Zeichen stets positiv ist, inbegriffen den Grenzfall Null.

Zu diesem Zwecke setzen wir für  $dU/dt$  den in (40) gegebenen Wert und erhalten dadurch und durch Berücksichtigung der Bedeutung von  $\mathfrak{L}$  in (43):

$$\begin{aligned} \frac{dS_t}{dt} = & \sum \frac{3c^2\sigma}{4\pi a\nu^2} \cdot \int d\Omega \left( \mathfrak{K} \log \frac{c^2\mathfrak{K}}{e\nu^2 U} + \mathfrak{K}' \log \frac{c^2\mathfrak{K}'}{e\nu^2 U} \right. \\ & \left. - \mathfrak{K}'' \log \frac{c^2\mathfrak{K}''}{e\nu^2 U} - \mathfrak{K}''' \log \frac{c^2\mathfrak{K}'''}{e\nu^2 U} \right). \end{aligned}$$

Es erübrigt jetzt noch zu zeigen, dass der eingeklammerte Ausdruck oder, falls man diesen mit der positiven Grösse  $c^2/e\nu^2 U$  multipliziert, dass der Ausdruck:

$$\alpha \log \alpha + \beta \log \beta - \gamma \log \gamma - \delta \log \delta,$$

wobei:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{c^2\mathfrak{K}}{e\nu^2 U}, & \gamma &= \frac{c^2\mathfrak{K}''}{e\nu^2 U}, \\ \beta &= \frac{c^2\mathfrak{K}'}{e\nu^2 U}, & \delta &= \frac{c^2\mathfrak{K}'''}{e\nu^2 U} \end{aligned}$$

für alle beliebigen Werte der positiven Grössen  $\mathfrak{K}$ ,  $\mathfrak{K}'$ ,  $\mathfrak{K}''$ ,  $\mathfrak{K}'''$ ,  $U$ ,  $\vartheta$ ,  $\omega$ , während  $\mathfrak{K}''$  und  $\mathfrak{K}'''$  durch (38) und (39) gegeben sind, positiv ist.

Nun haben wir für  $\delta$  nach (39):

$$\delta = \frac{c^2}{e\nu^2 U} \left\{ (\mathfrak{K} \sin^2 \omega + \mathfrak{K}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta \right\}$$

oder nach (38):

$$\delta = \frac{c^2}{e \nu^2 U} \left\{ (\mathfrak{K} + \mathfrak{K}' - \mathfrak{K}'') \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta \right\}$$

$$= (\alpha + \beta - \gamma) \cos^2 \vartheta + \frac{\sin^2 \vartheta}{e}.$$

Daher liegt  $\delta$  zwischen dem Werte  $1/e$  und dem Werte:

$$(47) \quad \alpha + \beta - \gamma = \delta_0.$$

Da nun für  $\delta = 1/e$  die Function  $-\delta \log \delta$  ihr absolutes und einziges Maximum annimmt, so liegt  $-\delta \log \delta$  zwischen diesem Maximalwert und dem Wert  $-\delta_0 \log \delta_0$ , d. h. es ist:

$$-\delta \log \delta > -\delta_0 \log \delta_0$$

oder:

$$\alpha \log \alpha + \beta \log \beta - \gamma \log \gamma - \delta \log \delta$$

$$> \alpha \log \alpha + \beta \log \beta - \gamma \log \gamma - \delta_0 \log \delta_0.$$

Um also das positive Vorzeichen des oberen Ausdrückes nachzuweisen, genügt es, dasselbe bei dem unteren Ausdruck zu thun. Setzen wir die Summe:

$$\alpha + \beta = \sigma,$$

so ist nach (47) auch die Summe:

$$\gamma + \delta_0 = \sigma.$$

Der zu untersuchende Ausdruck ist also:

$$(48) \quad [\alpha \log \alpha + (\sigma - \alpha) \log (\sigma - \alpha)] - [\gamma \log \gamma + (\sigma - \gamma) \log (\sigma - \gamma)].$$

Betrachten wir jetzt das Verhalten der Function von  $x$ :

$$x \log x + (\sigma - x) \log (\sigma - x),$$

wo  $\sigma$  constant bleiben möge.

Diese Function erreicht ihr absolutes und einziges Minimum für  $x = \sigma/2$ , ihr Wert wird also um so kleiner, je näher  $x$  dem Werte  $\sigma/2$  rückt, einerlei ob  $x >$  oder  $< \sigma/2$ . Nun liegt nach (38)  $\mathfrak{K}''$  zwischen  $\mathfrak{K}$  und  $\mathfrak{K}'$ , folglich auch  $\gamma$  zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , d. h. zwischen  $\alpha$  und  $\sigma - \alpha$ , und daher liegt  $\gamma$  dem Werte  $\sigma/2$ , als dem arithmetischen Mittel von  $\alpha$  und  $\beta$ , näher als  $\alpha$ . Daraus folgt nach dem obigen, dass:

$$\gamma \log \gamma + (\sigma - \gamma) \log (\sigma - \gamma) < \alpha \log \alpha + (\sigma - \alpha) \log (\sigma - \alpha),$$

wodurch das positive Vorzeichen von (48) und somit die Vermehrung der Entropie nachgewiesen ist.

## § 19. Bedingungen des stationären Zustandes.

Derjenige Zustand des Systemes, dem das absolute Maximum der totalen Entropie entspricht, ist als stationärer Zustand zu bezeichnen; denn nach dem Satz der Vermehrung der Entropie ist von ihm aus überhaupt keine Veränderung mehr möglich, solange von aussen keine Einwirkungen auf das System erfolgen. Als notwendige Bedingung für den stationären Zustand ergibt sich zunächst, dass die totale Entropie sich mit der Zeit nicht mehr ändert, dass also alle Ungleichungen des vorigen Paragraphen sich in Gleichungen verwandeln. Diese Bedingung wird, wie leicht einzusehen ist, erfüllt, wenn für alle Orte und für alle Richtungen:

$$(49) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{R}' = \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R}''' = \frac{v^2}{e^2} U.$$

Wir nehmen daher im ganzen Felde alle Strahlen einer jeden Schwingungszahl als unpolarisiert und von gleicher Intensität an.

Aber die für das absolute Maximum der totalen Entropie notwendigen Bedingungen gehen noch weiter. Es muss nämlich für jede unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung des Systemes die Variation der totalen Entropie  $\delta S$  verschwinden. Denken wir uns also eine virtuelle Änderung, die darin besteht, dass eine unendlich kleine Menge Energie von einem Resonator mit der Schwingungszahl  $v$  zu einem anderen Resonator mit der Schwingungszahl  $v_1$  übergeht, während sonst alles unverändert bleibt, so muss sein:

$$\delta S = \delta S + \delta S_1 = 0,$$

wenn  $\delta$  und  $S_1$  die Entropien der beiden Resonatoren bezeichnen. Dabei ist nach dem Energieprinzip:

$$\delta U + \delta U_1 = 0.$$

Die erste dieser Gleichungen liefert nach (41):

$$-\frac{1}{a v} \log \frac{U}{b v} \cdot \delta U - \frac{1}{a v_1} \log \frac{U_1}{b v_1} \cdot \delta U_1 = 0.$$

Folglich nach der zweiten Gleichung:

$$-\frac{1}{a v} \log \frac{U}{b v} = -\frac{1}{a v_1} \log \frac{U_1}{b v_1}.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(50) \quad -\frac{1}{a v} \log \frac{U}{b v} = \frac{1}{\theta},$$

so folgt aus der letzten Gleichung, da  $\nu_1$  ganz beliebig ist, dass der Wert von  $\vartheta$  im stationären Zustand für sämmtliche im System vorhandene Resonatoren der nämliche sein muss. Da nun durch den Wert von  $U$  nach (49) auch der Wert der entsprechenden Energiestrahlung  $\mathfrak{R}$  im stationären Zustand gegeben ist, so hängt der stationäre Zustand des ganzen Systemes in allen seinen Teilen nur von einem einzigen Parameter  $\vartheta$  ab.

Wir wollen nun die Werte aller hier in Betracht kommenden Größen im stationären Zustand durch diesen Parameter  $\vartheta$  ausdrücken. Zunächst folgt aus (50) für die Energie eines Resonators mit der Schwingungszahl  $\nu$ :

$$U = b \nu e^{-\frac{a \nu}{\vartheta}},$$

sodann aus (49) für die Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der Schwingungszahl  $\nu$ :

$$(51) \quad \mathfrak{R} = \frac{b \nu^3}{c^2} e^{-\frac{a \nu}{\vartheta}},$$

ferner aus (25) für die Intensität der gesammten Energiestrahlung in irgend einer Richtung:

$$(52) \quad K = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{R} d\nu = \frac{12 b \vartheta^4}{c^2 a^4}$$

und aus (28) für die räumliche Energiedichte des Feldes:

$$(53) \quad u = \frac{4\pi K}{c} = \frac{48\pi b \vartheta^4}{c^3 a^4}.$$

Diese Energiedichte setzt sich aus den Energiedichten  $u$  der einzelnen Schwingungszahlen in folgender Weise zusammen:

$$u = \int_0^{\infty} u d\nu,$$

$$u = \frac{8\pi \mathfrak{R}}{c} = \frac{8\pi b \nu^3}{c^2} e^{-\frac{a \nu}{\vartheta}}.$$

Dagegen ist die Entropie eines Resonators mit der Schwingungszahl  $\nu$  nach (41) und (50):

$$S = b \left( \frac{\nu}{\vartheta} + \frac{1}{a} \right) e^{-\frac{a \nu}{\vartheta}},$$

die Intensität der Entropiestrahlung von der Schwingungszahl  $\nu$  nach irgend einer Richtung gemäss (43) und (51):

$$\mathfrak{L} = \frac{b \nu^2}{e^2} \left( \frac{\nu}{g} + \frac{1}{a} \right) e^{-\frac{a \nu}{\theta}},$$

die Intensität der gesammten Entropiestrahlung nach irgend einer Richtung gemäss (44):

$$L = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{L} d\nu = \frac{16 b \theta^3}{e^2 a^4},$$

schliesslich die räumliche Dichtigkeit der Entropie des Feldes nach (45):

$$(54) \quad s = \frac{4 \pi L}{c} = \frac{64 \pi b \theta^3}{c^3 a^4},$$

die sich aus den Entropiedichten  $\mathfrak{s}$  der einzelnen Schwingungszahlen folgendermaassen zusammensetzt:

$$\mathfrak{s} = \int_0^{\infty} \mathfrak{s} d\nu,$$

$$\mathfrak{s} = \frac{8 \pi \mathfrak{L}}{c} = \frac{8 \pi b \nu^2}{e^2} \left( \frac{\nu}{g} + \frac{1}{a} \right) e^{-\frac{a \nu}{\theta}}.$$

Dass bei den hier angegebenen Werten die totale Entropie  $S_t$  des Systemes wirklich ihr absolutes Maximum besitzt, kann man leicht aus der Bildung der ersten und zweiten Variation von  $S_t$  beweisen.

### Dritter Abschnitt.

#### Thermodynamische Folgerungen.

##### § 20. Thermodynamische Entropie der Strahlung.

Sobald man die elektrodynamische Natur der Licht- und Wärmestrahlung anerkennt, gewinnt der im vorigen Abschnitt behandelte stationäre Strahlungszustand eine principielle thermodynamische Bedeutung. Denn nach einem von G. Kirchhoff abgeleiteten und dann namentlich von Hrn. W. Wien<sup>1)</sup> zu wichtigen Schlussfolgerungen benutzten Satze ist die Wärmestrahlung, welche sich in einem rings von gleichmässig tem-

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 133. 1894.

perirten Körpern genügender Dicke umschlossenen Vacuum herausbildet, nicht abhängig von der Beschaffenheit der Körper, sondern vollkommen bestimmt durch einen einzigen Parameter: die Temperatur. Die Strahlung ist also die nämliche, wie wenn die umgebenden Körper sich gegen das Vacuum vollkommen „schwarz“ verhielten.

Derselbe Satz gilt selbstverständlich auch dann, wenn die Wände des Vacuums absolut spiegeln und wenn die Körper irgendwie im Vacuum eingebettet sind, vorausgesetzt nur, dass aus jedem Spectralbezirk, wenigstens an einer Stelle des Systemes Strahlen in endlichem Betrage emittirt werden. Ist nämlich diese letztere Bedingung nicht erfüllt, so könnte im Vacuum auch ein in gewissem Sinne labiler Strahlungszustand zu Stande kommen, in welchem einzelne Farben ganz fehlen.

Da nun nach dem genannten Satze die Zahl, die Grösse und die Natur der im Vacuum befindlichen emittirenden und absorbirenden Körper für die Beschaffenheit der stationären Strahlung völlig gleichgültig ist, so wird man ohne weiteres zu dem Schlusse gedrängt, dass auch der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelte stationäre Strahlungszustand des Vacuums die Bedingungen der Strahlung des schwarzen Körpers erfüllt, ganz ohne Rücksicht auf die Frage, ob die dort vorausgesetzten elektromagnetischen Resonatoren mit den Centren der Wärmestrahlung in bestimmten wirklichen Körpern eine grössere oder geringere Ähnlichkeit aufweisen.

Zu demselben Schluss führt eine etwas andere Ueberlegung. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie verlangt bekanntlich, dass nicht nur der ruhenden, sondern auch der strahlenden Wärme eine bestimmte Entropie zukommt<sup>1)</sup>; denn wenn ein Körper Wärme durch Ausstrahlung verliert, so nimmt seine Entropie ab, und es muss nach dem Prinzip der Vermehrung der Entropie als Compensation anderswo eine Entropiezunahme eintreten, die in dem genannten Fall ihren Sitz nur in der entstandenen Wärmestrahlung haben kann. Wenn nun thermische und elektromagnetische Strahlung identificirt werden, so bleibt nichts übrig, als auch die thermische Strahlungsentropie, die doch durch die Beschaffenheit der Strahlung

1) Vgl. W. Wien, l. e.

Annalen der Physik. IV. Folge. 1.

selber vollständig bestimmt sein muss, mit der elektromagnetischen vollständig zu identificiren. Indem wir dies thun, gelangen wir wiederum zu der Folgerung, dass der dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende stationäre Strahlungszustand zugleich den Gleichgewichtszustand der Wärmestrahlung, also die Strahlung des schwarzen Körpers ergiebt.

Aus der Identificirung der thermodynamischen mit der elektromagnetischen Entropie fliessen nun eine Reihe von Beziehungen zwischen thermischen und elektrischen Grössen, deren wichtigste in den folgenden Paragraphen besprochen werden sollen.

#### § 21. Elektromagnetische Definition der Temperatur.

Durch die Entropie eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systemes ist auch seine Temperatur bestimmt. Denn die absolute Temperatur ist das Verhältnis einer unendlich kleinen, dem System zugeführten Wärmemenge zu der dadurch verursachten Entropieänderung, falls das System während der Zustandsänderung im thermodynamischen Gleichgewicht gehalten wird. Nehmen wir also etwa die Volumeneinheit des von der stationären Strahlung erfüllten Vacuums und halten das Volumen constant und die Strahlung stationär, so ist die Energie des Systemes  $u$ , und der Betrag einer dem System zugeführten unendlich kleinen Wärmemenge gleich der Energieänderung, also nach (53):

$$du = \frac{192 \pi b \vartheta^3}{e^3 a^4} \cdot d\vartheta,$$

ferner die dadurch verursachte Änderung der Entropie  $s$  des Systemes nach (54):

$$ds = \frac{192 \pi b \vartheta^2}{e^3 a^4} \cdot d\vartheta,$$

also die absolute Temperatur gleich dem Verhältnis:

$$du : ds = \vartheta.$$

Die absolute Temperatur des im stationären Strahlungszustand befindlichen Vacuums ist also nichts anderes als der im § 19 eingeführte rein elektromagnetisch definirte Parameter  $\vartheta$ , von

welchem alle Eigenschaften dieses Zustandes in der dort schon berechneten Weise abhängen. Daher ist nach (51) die reciproke Temperatur eines geradlinig polarisierten monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl  $\nu$  und der Intensität  $\mathfrak{I}$ :

$$\frac{1}{\mathfrak{I}} = \frac{1}{a \nu} \log \frac{b \nu^3}{c^3 \mathfrak{R}}.$$

Wenn die Bedingungen des stationären Zustandes nicht erfüllt sind, sondern wenn beliebige Strahlungsvorgänge im Vacuum stattfinden, so kann man nicht mehr von der Temperatur eines bestimmten Ortes, ja nicht einmal mehr von der Temperatur der Strahlung in einer bestimmten Richtung reden, sondern man muss jedem einzelnen geradlinig polarisierten monochromatischen Strahl eine besondere Temperatur zuschreiben, welche durch seine Intensität und durch seine Schwingungszahl nach der letzten Gleichung bestimmt ist.<sup>1)</sup> Diese seine Temperatur behält der Strahl beim Fortschreiten zugleich mit seiner Intensität unverändert bei, auch wenn er z. B. durch einen Brennpunkt hindurchgeht, solange, bis er geteilt oder absorbirt wird.

Andererseits besitzt jeder Resonator eine ganz bestimmte, durch (50) gegebene Temperatur. Der stationäre Strahlungszustand kann dann auch dadurch charakterisiert werden, dass alle Resonatoren und alle monochromatischen Strahlen des Systemes die nämliche Temperatur besitzen.

#### § 22. Abhängigkeit der Gesammtstrahlung von der Temperatur.

Die Gesammtintensität der Energiestrahlung nach irgend einer Richtung ist gegeben durch den Ausdruck von  $K$  in (52), welcher, insofern er der vierten Potenz der Temperatur proportional ist, das bekannte Stefan-Boltzmann'sche Gesetz ausspricht, dessen Gültigkeit auf thermodynamischem Wege von Hrn. L. Boltzmann<sup>2)</sup> begründet wurde und neuerdings durch

1) Die Notwendigkeit einer derartigen Erweiterung des Temperaturbegriffes ist wohl zuerst von Hrn. E. Wiedemann betont worden. Wied. Ann. 34. p. 448. 1888; vgl. auch W. Wien, l. c. p. 132.

2) L. Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.

die Untersuchungen der Herren O. Lummer und E. Pringsheim<sup>1)</sup>, wenigstens innerhalb des Temperaturintervalls von  $\vartheta = 290^\circ$  bis  $\vartheta = 1560^\circ$ , eine merkliche experimentelle Bestätigung erhalten hat.

### § 23. Verteilung der Energie im Normalspectrum.

Das Gesetz, nach welchem sich bei der stationären Strahlung die Gesamtstrahlungintensität  $K$  auf die Strahlungsintensitäten  $\mathfrak{K}$  der einzelnen Schwingungszahlen verteilt, ist gegeben durch die Gleichung (51). Da dieses Gesetz gewöhnlich nicht auf Schwingungszahlen  $v$ , sondern auf Wellenlängen  $\lambda$  bezogen wird, so wollen wir auch hier die bezügliche Umformung vornehmen, indem wir mit  $E_\lambda d\lambda$  die gesamte (unpolarisierte) zwischen den Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  gelegene Strahlung in irgend einer Richtung bezeichnen. Dann ist nach (25):

$$K = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{K} dv = \int_0^{\infty} E_\lambda d\lambda.$$

Folglich, wenn man im ersten Integral statt  $v$

$$\lambda = \frac{c}{v}$$

als Integrationsvariable einführt, da:

$$dv = - \frac{c d\lambda}{\lambda^2},$$

$$\int_0^{\infty} E_\lambda d\lambda = 2c \int_0^{\infty} \frac{\mathfrak{K}}{\lambda^2} d\lambda,$$

und daraus folgt:

$$E_\lambda = \frac{2c\mathfrak{K}}{\lambda^2},$$

oder nach (51), mit Einführung von  $\lambda$  statt  $v$ :

$$(55) \quad E_\lambda = \frac{2c^2b}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{ac}{\lambda\vartheta}}.$$

Dies ist genau das von Hrn. W. Wien<sup>2)</sup> aufgestellte Energieverteilungsgesetz, dessen wenigstens angenäherte Gültigkeit gerade in neuerer Zeit durch die fortgesetzten Untersuchungen

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. 63. p. 395. 1897.

2) W. Wien, Wied. Ann. 58. p. 662. 1896.

der Herren F. Paschen<sup>1)</sup>, F. Paschen und H. Wanner<sup>2)</sup>, O. Lummer und E. Pringsheim<sup>3)</sup> dargethan worden ist.

Mr. Wien hat sein Gesetz auf Grund gewisser Voraussetzungen über die Zahl der in der Volumeneinheit befindlichen Strahlungscentren und über die Geschwindigkeit ihrer Bewegung abgeleitet; in der hier entwickelten Theorie spielen diese Grössen keine Rolle, sondern das Gesetz erscheint als eine notwendige Folge der im § 17 aufgestellten Definition der elektromagnetischen Entropie der Strahlung; die Frage nach der Notwendigkeit des Gesetzes fällt also zusammen mit der Frage nach der Notwendigkeit jener Definition. Ich habe mich wiederholt bemüht, den Ausdruck (41) für die elektromagnetische Entropie eines Resonators, durch welchen dann auch der Ausdruck (43) für die Entropie der Strahlung bedingt ist, so abzuändern bez. zu verallgemeinern, dass er immer noch allen theoretisch wohlbegründeten elektromagnetischen und thermodynamischen Gesetzen Genüge leistet, aber es ist mir dies nicht gelungen. So z. B. könnte man die Entropie eines Resonators statt durch (41) allgemeiner folgendermaassen definiren:

$$S = - \frac{U}{f(\nu)} \cdot \log \frac{U}{\varphi(\nu)},$$

wobei  $f(\nu)$  und  $\varphi(\nu)$  unbestimmte positive Functionen der Schwingungszahl  $\nu$  sind. Dann würde zwar bei den im § 18 untersuchten elektromagnetischen Vorgängen das Prinzip der Vermehrung der Entropie erfüllt, aber man erhielte dann statt (50) als reciproke Temperatur des Resonators den Ausdruck:

$$\frac{1}{\vartheta} = - \frac{1}{f(\nu)} \cdot \log \frac{eU}{\varphi(\nu)},$$

also:

$$U = \frac{\varphi(\nu)}{e} \cdot e^{- \frac{f(\nu)}{\vartheta}}$$

und als Energieverteilungsgesetz aus (49) statt (51):

1) F. Paschen, Wied. Ann. **60**, p. 662. 1897; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin p. 405, p. 893. 1899.

2) F. Paschen u. H. Wanner, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin p. 5. 1899.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. **1**, p. 23, p. 215. 1899. Vgl. ferner H. Beckmann, Inaug.-Diss., Tübingen 1898 und H. Rubens, Wied. Ann. **69**, p. 582. 1899. In den drei letztnannten Arbeiten werden Abweichungen vom Wien'schen Gesetz gefunden. (Anm. bei d. Corr.)

$$(56) \quad \mathfrak{R} = \frac{\nu^2 q(\nu)}{c^3 e} \cdot e^{-\frac{f(\nu)}{\vartheta}}.$$

Dies ist nun gerade diejenige Form des Energieverteilungsgesetzes, zu welcher Hr. Wien auf Grund der oben erwähnten Voraussetzungen gelangte und von welcher er nachgewiesen hat, dass sie auf Grund zuverlässig begründeter Schlussfolgerungen zu der speciellen von ihm angegebenen Form führt.

Versucht man dagegen irgend eine von (56) abweichende Form des Energieverteilungsgesetzes zu Grunde zu legen und berechnet daraus rückwärts den Ausdruck der Entropie, so trifft man immer auf Widersprüche mit dem im § 18 bewiesenen Satze der Vermehrung der Entropie.

Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, dass die im § 17 gegebene Definition der Strahlungsentropie und damit auch das Wien'sche Energievertheilungsgesetz eine notwendige Folge der Anwendung des Principes der Vermehrung der Entropie auf die elektromagnetische Strahlungstheorie ist und dass daher die Grenzen der Gültigkeit dieses Gesetzes, falls solche überhaupt existieren, mit denen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zusammenfallen. Natürlich gewinnt eben dadurch die weitere experimentelle Prüfung dieses Gesetzes ein um so grösseres principielles Interesse.

#### § 24. Strahlung in einem beliebigen Medium.

Wenn die Resonatoren nicht im Vacuum, sondern in einem beliebigen diathermanen Medium eingebettet sind, so erleiden die oben abgeleiteten Formeln dadurch eine Abänderung, dass statt der Lichtgeschwindigkeit  $c$  im Vacuum die im Dielektricum  $c'$  auftritt. Demgemäß beträgt in einem solchen Medium' die Gesamtstrahlungsintensität eines schwarzen Körpers von der Temperatur  $\vartheta$  normal zu seiner Oberfläche nach (52):

$$K' = \frac{12 b \vartheta^4}{c'^2 a^4}$$

oder:

$$K : K' = \frac{1}{c^2} : \frac{1}{c'^2}.$$

D. h. die Strahlungsintensitäten des schwarzen Körpers in zwei verschiedenen diathermanen Medien bei der nämlichen Temperatur verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Lichtgeschwindigkeiten, — der bekannte, zuerst von G. Kirchhoff, später von R. Clausius bewiesene Satz.

Hierbei mag noch auf den bekannten Umstand hingewiesen werden, dass ein Körper, der im Vacuum schwarz erscheint, diese Eigenschaft notwendig verliert, wenn er in ein Medium mit einer von  $c$  verschiedenen Lichtgeschwindigkeit gebracht wird. Ob also ein Körper schwarz ist oder nicht, hängt nicht allein von seiner eigenen Beschaffenheit ab, sondern auch von der des angrenzenden Mediums. Aus diesem Grunde dürfte es für die Klarheit der Ausdrucksweise in manchen Fällen förderlich sein, in erster Linie nicht von schwarzen „Körpern“, sondern von schwarzen „Oberflächen“ zu sprechen: das sind solche Oberflächen, an denen keine Reflexion stattfindet. Das Kriterium eines schwarzen „Körpers“ ist verwickelter: es gehört dazu notwendig erstens eine schwarze Oberfläche, zweitens aber auch für jede Strahlenart eine gewisse Dicke des Körpers, deren Mindestbetrag durch das Absorptionsvermögen der Substanz für diese Strahlenart bestimmt wird. Durch die Trennung dieser beiden für den Begriff des schwarzen Körpers wesentlichen, voneinander aber ganz unabhängigen Bedingungen wird die Verschiedenheit der physikalischen Vorgänge an der Grenze und derer im Innern schärfer zum Ausdruck gebracht. Denn auch bei den stark absorbirenden und emittirenden Substanzen ist kaum eine andere Auffassung möglich, als dass ihre Strahlung nach aussen nicht von ihrer Oberfläche, sondern aus ihrem Innern stammt, und dass die Oberfläche lediglich die Bedeutung hat, die von innen kommenden Strahlen theils durch Reflexion in das Innere zurückzuwerfen, theils durch Refraction nach aussen austreten zu lassen.<sup>1)</sup>)

1) Diese Auffassung findet sich näher ausgeführt bei folgenden Autoren: E. Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449. 1880; E. Lecher, Wied. Ann. 17. p. 477. 1882; P. H. Dojes, Verhandelingen der Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 1. Sectie 3. Nr. 4. 1896 (Wied. Beibl. 20. p. 125. 1896); Smoluchowski de Smolan, Journ. de Phys. (3) 5. p. 488. 1896; W. von Uljanin, Wied. Ann. 62. p. 528. 1897; F. Kurlbaum, Wied. Ann. 67. p. 846. 1899.

## § 25. Zahlenwerte.

Die Werte der universellen Constanten  $a$  und  $b$  lassen sich mit Hülfe der vorliegenden Messungen mit ziemlicher Annäherung berechnen.

Hr. F. Kurlbaum<sup>1)</sup> hat gefunden, dass, wenn man mit  $S_t$  die gesamte Energie bezeichnet, die von 1 qcm eines auf  $t^{\circ}$  C. befindlichen schwarzen Körpers in 1 Sec. in die Luft gestrahl wird:

$$S_{100} - S_0 = 0,01763 \text{ g-Cal.}$$

Andererseits beträgt nach (52) die gesamte von der Flächen-einheit eines schwarzen Körpers in der Zeiteinheit nach allen Richtungen des Halbraumes ausgestrahlte Energie:

$$\int K \cos \vartheta d\Omega = K \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \pi K = \frac{12\pi b \cdot 9^4}{c^2 a^4}.$$

Folglich, wenn das mechanische Wärmeäquivalent zu  $419 \cdot 10^5$  angenommen wird, im absoluten C.G.S.-Maasse:

$$\frac{12\pi b (373^4 - 273^4)}{c^2 a^4} = 0,01763 \cdot 419 \cdot 10^5$$

oder, da  $c = 3 \cdot 10^{10}$ :

$$(57) \quad \frac{b}{a^4} = 1,278 \cdot 10^{15}.$$

Ferner ist von Hrn. F. Paschen<sup>2)</sup> als Mittel aus seinen besten Beobachtungen der Wert der Constanten im Exponenten der Wien'schen Formel (55) zu  $14455 [\mu \times \text{Celsiusgrad}]$  angegeben worden. Dies ergiebt, bezogen auf Centimeter:

$$a c = 1,4455$$

oder:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} [\text{sec} \times \text{Celsiusgrad}]$$

und daraus nach (57):

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} [\text{erg} \times \text{sec}].$$

## § 26. Natürliche Maasseinheiten.

Alle bisher in Gebrauch genommenen physikalischen Maassysteme, auch das sogenannte absolute C.G.S.-System, verdanken

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**. p. 754. 1898.

2) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 419. 1899.

ihren Ursprung insofern dem Zusammentreffen zufälliger Umstände, als die Wahl der jedem System zu Grunde liegenden Einheiten nicht nach allgemeinen, notwendig für alle Orte und Zeiten bedeutungsvollen Gesichtspunkten, sondern wesentlich mit Rücksicht auf die speciellen Bedürfnisse unserer irdischen Cultur getroffen ist. So sind die Einheiten der Länge und der Zeit aus den gegenwärtigen Dimensionen und der gegenwärtigen Bewegung unseres Planeten hergeleitet worden, ferner die Einheit der Masse und der Temperatur aus der Dichte und den Fundamentalpunkten des Wassers, als derjenigen Flüssigkeit, die an der Erdoberfläche die wichtigste Rolle spielt, genommen bei einem Druck, der der mittleren Beschaffenheit der uns umgebenden Atmosphäre entspricht. An dieser Willkür würde prinzipiell auch nichts Wesentliches geändert werden, wenn etwa zur Längeneinheit die unveränderliche Wellenlänge des Na-Lichtes genommen würde. Denn die Auswahl gerade des Na unter den vielen chemischen Elementen könnte wiederum nur etwa durch sein häufiges Vorkommen auf der Erde oder etwa durch seine für unser Auge glänzende Doppellinie, die keineswegs einzig in ihrer Art dasteht, gerechtfertigt werden. Es wäre daher sehr wohl denkbar, dass zu einer anderen Zeit, unter veränderten äusseren Bedingungen, jedes der bisher in Gebrauch genommenen Maasssysteme seine ursprüngliche natürliche Bedeutung theilweise oder gänzlich verlieren würde.

Dem gegenüber dürfte es nicht ohne Interesse sein zu bemerken, dass mit Zuhilfenahme der beiden in dem Ausdruck (41) der Strahlungsentropie auftretenden Constanten  $a$  und  $b$  die Möglichkeit gegeben ist, Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur aufzustellen, welche, unabhängig von speciellen Körpern oder Substanzen, ihre Bedeutung für alle Zeiten und für alle, auch ausserirdische und aussermenschliche Culturen notwendig behalten und welche daher als „natürliche Maasseinheiten“ bezeichnet werden können.

Die Mittel zur Festsetzung der vier Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur werden gegeben durch die beiden erwähnten Constanten  $a$  und  $b$ , ferner durch die Grösse der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  im Vacuum und durch die der Gravitationsconstante  $f$ . Bezogen auf Centimeter,

Gramm, Secunde und Celsiusgrad sind die Zahlenwerte dieser vier Constanten die folgenden:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} [\text{sec} \times \text{Celsiusgrad}],$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{g}}{\text{sec}} \right],$$

$$c = 3,00 \cdot 10^{10} \left[ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right],$$

$$f = 6,685 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g sec}^2} \right]. \text{ 1)}$$

Wählt man nun die „natürlichen Einheiten“ so, dass in dem neuen Maasssystem jede der vorstehenden vier Constanten den Wert 1 annimmt, so erhält man als Einheit der Länge die Grösse:

$$\sqrt{\frac{bf}{e^5}} = 4,13 \cdot 10^{-33} \text{ cm},$$

als Einheit der Masse:

$$\sqrt{\frac{be}{f}} = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ g},$$

als Einheit der Zeit:

$$\sqrt{\frac{bf}{e^5}} = 1,38 \cdot 10^{-43} \text{ sec},$$

als Einheit der Temperatur:

$$a\sqrt{\frac{e^5}{bf}} = 3,50 \cdot 10^{32} \text{ C.}$$

Diese Grössen behalten ihre natürliche Bedeutung solange bei, als die Gesetze der Gravitation, der Lichtfortpflanzung im Vacuum und die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie in Gültigkeit bleiben, sie müssen also, von den verschiedensten Intelligenzen nach den verschiedensten Methoden gemessen, sich immer wieder als die nämlichen ergeben.

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Anhang zu den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin 107. p. 110. 1898; im Auszug: Wied. Ann. 66. p. 190. 1898.

(Eingegangen 7. November 1899.)

5. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leistungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber;*  
*von Absalon Larsen.*

Die Leistungsfähigkeit der Amalgame ist mehrfach untersucht worden. Matthiessen und Vogt<sup>1)</sup> beschränken sich auf die Untersuchung schwacher Amalgame bei ca. 13°. C. L. Weber<sup>2)</sup> beginnt mit den von Matthiessen und Vogt beobachteten Unregelmässigkeiten starker Amalgame und untersucht namentlich das Verhalten verschiedener Zinnamalgame bei Erwärmung und Abkühlung, schliesst aber seine Arbeit mit der Untersuchung schwacher Amalgame bei Temperaturen von ca. 15—40°, da im Verhalten starker Amalgame bei niedrigen Temperaturen keine Gesetzmässigkeit zu finden war. Battelli<sup>3)</sup> hat eine grosse Arbeit, sowohl über flüssige als feste Amalgame durchgeführt und zwar für die ersteren immer bei solchen Temperaturen, bei denen die Amalgame homogen waren.

Die bisherigen Bestimmungen lassen aber nicht die Frage nach den Veränderungen der Temperaturcoefficienten mit der Concentration beantworten. Die Temperaturcoefficienten C. L. Weber's zeigen durchaus keine Gesetzmässigkeit, die Battelli's nur eine teilweise. Endlich fehlen bisher genaue Angaben über die Grenze der vollkommenen Homogenität der Amalgame und den Einfluss der Temperatur auf dieselbe.

Bei meinen Versuchen waren die Amalgame in drei Röhren von der Form (Fig. 1) enthalten. Höhe der Röhren ca. 30 cm, Durchmesser bez. 0,5 cm und 2 cm. Neben der Röhre ist die Form der Elektroden dargestellt.

Der Widerstand des zwischen den beiden in Fig. 1 ersichtlichen eingeschmolzenen Platinspitzen gelegenen Teiles des Amalgams wurde mit dem Widerstande eines ähnlichen

1) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **116.** p. 369. 1862.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. **23.** p. 447. 1884.

3) A. Battelli, Memorie dei Lincei (4) **4.** p. 206. 1887.

in einer vierten Röhre enthaltenen Quecksilberfadens verglichen. Die Röhren standen in einem gemeinsamen Glycerinbade. Ein mechanisch getriebener Rührer, elektrische Heizung und Wasser- kühlung dienten dazu, die Temperatur zu erhöhen, herabzusetzen oder beliebig lange constant zu halten. Die Messmethode war die von G. Kirchhoff angegebene zur Ver- gleichung ungleicher Widerstände mittels des Differentialgalvanometers. Die Amal- game der Metalle Pb, Zn und Cd wur- den auf elektrolytischem Wege in den Röhren selbst gebildet. Nach Ausschei- dung einer gewissen Menge Metall, wur- den die Lösungen (20 Proc. Bleinitrat, 20 Proc. Zinksulfat, 20 Proc. Cadmium- sulfat) fortgespült und durch reines Wasser ersetzt. Auch das reine Queck- silber stand unter Wasser. Die Ver- hältnisse der Widerstandscapacitäten der Röhren wurden dadurch nicht geändert. Die Amalgame der Metalle Sn und Bi

wurden durch Hinzufügen bekannter Mengen eines starken Amalgams zum Quecksilber oder zum schon vorhandenen Amalgam gebildet. Dieselben standen ebenfalls unter Wasser.

Nach einer Widerstandsmessung wurde die Concentration gesteigert, der Widerstand wieder gemessen etc. Bei mehreren Concentrationen wurden Widerstandsmessungen bei mehreren Temperaturen sowohl nach Erwärmung, als nach Abkühlung unternommen. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis eine geringere Zunahme der Leistungsfähigkeit, als erwartet, die Tei- lung des Amalgams in einen festen und einen flüssigen Teil vermuten liess. Dann wurde die Temperatur erhöht, bis das Amalgam nach Hin- und Herbewegung in der Röhre wieder vollkommen flüssig war. Die gemessene Leistungsfähigkeit er- reichte dann immer wieder einen der Concentration entsprechen- den Wert. Nach Bestimmung des Temperaturcoefficienten über diese Temperatur wurde das Amalgam langsam abgekühlt. Bei verschiedenen Temperaturen wurde die Temperatur 1 bis 2 Tage auf  $0,1^{\circ}$  genau constant gehalten. War die Temperatur unter die Grenze der Löslichkeit gesunken, so zeigte sich beim

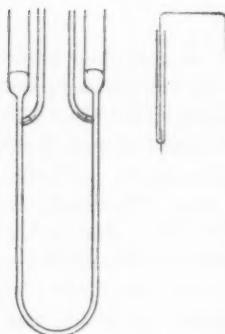


Fig. 1.

Constanthalten der Temperatur zunächst eine schnelle, dann eine langsame Abnahme der Leistungsfähigkeit des im engeren Teile der Röhre enthaltenen Amalgams. Gleichzeitig schied sich ein fester Teil des Amalgams aus, welcher wegen seiner geringeren Dichte sich auf der Oberfläche sammelte. Nach einer gewissen Zeit blieb die Leistungsfähigkeit constant. Aus derselben liess sich die Concentration des im engeren Teile der Röhre enthaltenen Amalgams berechnen.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $p$  Gewichtstheile Metall in 1000 Gewichtsteile Quecksilber,  $t$  die Temperatur und  $L_t$  die Leistungsfähigkeit des Amalgams bei der Temperatur  $t$ , bezogen auf Quecksilber von derselben Temperatur.  $L_t$  wird im Folgenden kurz die relative Leistungsfähigkeit genannt. Die Zahlen der einzelnen Columnen sind in derselben Reihenfolge aufgeschrieben, in welcher die Bestimmungen gemacht worden sind. Die zwischen Klammern gestellten Zahlen beziehen sich auf heterogene Amalgame. Die cursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die in der oben beschriebenen Weise erhaltenen, bei der betreffenden Temperatur gesättigten Amalgame.

Tabelle I.  
Bleiamalgame.

$p$	$t$	$L_t$	$p = 6,95$		$p = 13,73$		$p = 17,29$		$p =$	
			$t$	$L_t$	$t$	$L_t$	$t$	$L_t$	$t$	$L_t$
0,302	17,0°	1,0020	16,8°	1,0405	16,0°	1,0724	—	—	28,2°	1,0897
0,601	18,0	1,0041	44,0	1,0412	46,5	1,0740	—	—	38,8	1,0903
1,214	16,1	1,0079	62,6	1,0417	64,0	1,0753	—	—	45,6	1,0912
1,821	16,6	1,0117	80,0	1,0424	80,0	1,0763	—	—	55,1	1,0918
2,700	16,8	1,0171	47,9	1,0414	68,1	1,0755	34,8°	1,0883	47,3	1,0913
3,593	16,9	1,0222	16,8	1,0405	62,2	1,0750	48,1	1,0890	37,2	1,0904
5,229	16,7	1,0312	—	—	46,2	1,0741	51,0	1,0896	26,0	1,0897
6,946	17,7	1,0406	—	—	16,7	1,0725	60,4	1,0903	—	—
8,707	17,0	1,0496	—	—	—	—	73,4	1,0914	24,0	1,0860
10,197	17,1	1,0568	—	—	—	—	83,2	1,0924	23,3	1,0849
11,86	15,9	1,0648	—	—	—	—	26,0	1,0876	21,8	1,0830
13,73	16,2	1,0724	—	—	—	—	—	—	20,8	1,0818
15,58	16,7	(1,0766)	—	—	—	—	—	—	20,3	1,0810
17,29	16,7	(1,0773)	—	—	—	—	—	—	17,5	1,0778

Tabelle II.

Zinkamalgame.

<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>
0,095	17,0°	1,0022	4,340	16,0°	1,0669	12,42	20,0°	1,1817
0,190	18,0	1,0039	4,904	16,7	1,0747	13,53	19,9	1,1965
0,384	16,1	1,0069	5,466	16,5	1,0830	14,50	20,0	1,2085
0,575	16,6	1,0102	6,072	16,8	1,0919	15,62	19,6	1,2227
0,853	16,8	1,0148	6,294	16,9	1,0952	16,32	19,7	1,2319
1,137	16,9	1,0192	7,177	17,0	1,1079	17,32	19,7	1,2436
1,653	16,7	1,0274	7,611	20,1	1,1146	17,97	19,6	1,2524
2,195	17,7	1,0348	8,219	21,3	1,1232	18,80	19,4	1,2615
2,752	17,1	1,0443	9,346	20,1	1,1391	19,16	19,4	1,2685
3,223	17,1	1,0504	10,48	20,2	1,1551	20,49	19,4	(1,2785)
3,780	15,9	1,0584	11,59	20,1	1,1705	21,07	19,6	(1,2818)

Tabelle III.

Zinkamalgame.

<i>p</i> = 2,195		<i>p</i> = 4,340		<i>p</i> = 7,177		<i>p</i> = 14,50		<i>p</i> = 16,78		<i>p</i> =	
<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>								
16,8°	1,0350	16,0°	1,0669	17,0°	1,1079	19,5°	1,2084	21,6°	1,2373	29,0°	1,2967
44,0	1,0356	46,8	1,0676	23,1	1,1082	24,6	1,2086	40,9	1,2396	38,8	1,2977
62,2	1,0364	64,4	1,0682	35,4	1,1084	32,0	1,2094	54,3	1,2408	45,5	1,2983
80,4	1,0363	79,0	1,0680	43,1	1,1087	43,0	1,2102	65,1	1,2416	55,1	1,2995
47,1	1,0358	60,2	1,0674	51,1	1,1089	51,1	1,2108	72,8	1,2428	47,4	1,2980
16,8	1,0345	57,5	1,0673	60,1	1,1091	39,5	1,2098	80,4	1,2439	37,3	1,2963
—	—	51,7	1,0671	73,5	1,1092	25,5	1,2083	66,8	1,2422	26,0	1,2950
—	—	16,7	1,0661	82,1	1,1084	—	—	31,3	1,2380	23,3	1,2943
—	—	—	—	33,6	1,1066	—	—	24,2	1,2375	21,8	1,2906
—	—	—	—	26,1	1,1063	—	—	—	—	20,8	1,2847
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,2	1,2815
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,5	1,2670

Tabelle IV.

Cadmiumamalgame.

<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>
0,163	17,0°	1,0016	10,38	16,8°	1,0783	30,81	19,6°	1,2158
0,325	18,0	1,0080	10,75	16,9	1,0811	32,24	19,4	1,2251
0,656	16,1	1,0054	12,27	17,0	1,0919	33,19	19,4	1,2310
0,984	16,6	1,0078	13,11	20,1	1,0975	35,12	19,4	1,2435
1,459	16,8	1,0115	14,15	21,3	1,1048	37,03	19,7	1,2569
1,944	16,9	1,0153	16,08	21,3	1,1185	39,08	19,8	1,2690
2,825	16,7	1,0222	18,01	20,2	1,1316	42,05	19,8	1,2865
3,752	17,7	1,0292	19,92	20,1	1,1450	45,05	19,4	1,3047
4,704	17,0	1,0367	21,34	20,0	1,1546	48,03	19,3	1,3220
5,509	17,1	1,0429	23,22	19,9	1,1671	51,01	19,6	(1,3395)
6,461	15,9	1,0496	24,89	19,4	1,1785	51,01	19,6	(1,3422)
7,419	16,0	1,0568	26,80	19,6	1,1898	52,48	19,3	(1,3570)
8,383	16,7	1,0638	28,00	19,7	1,1976	—	—	—
9,342	16,5	1,0709	29,67	19,7	1,2086	—	—	—

Tabelle V.

Cadmiumamalgame.

<i>p</i> = 3,75		<i>p</i> = 7,42		<i>p</i> = 12,27		<i>p</i> = 52,48	
<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>	<i>t</i>	<i>L<sub>t</sub></i>
16,8°	1,0292	16,0°	1,0568	17,1°	1,0918	28,2°	1,3491
44,0	1,0297	46,8	1,0575	23,3	1,0920	39,0	1,3509
62,4	1,0299	64,1	1,0579	35,4	1,0924	45,7	1,3516
80,4	1,0301	79,3	1,0583	43,0	1,0926	55,3	1,3533
47,4	1,0298	68,4	1,0580	51,1	1,0929	49,5	1,3523
16,8	1,0294	61,7	1,0579	60,2	1,0931	37,3	1,3507
—	—	51,0	1,0576	73,3	1,0937	26,0	1,3491
—	—	16,7	1,0567	82,9	1,0941	—	—
—	—	—	—	18,2	1,0917	—	—

Tabelle VI.

## Zinnamalgame.

p	t	L <sub>t</sub>	p = 2,118		p = 4,59		p = 7,07		p = 7,93	
			t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>
0,542	20,0°	1,0073	20,8°	1,0274	21,5°	1,0556	31,1°	1,0822	40,6°	1,0919
1,121	20,3	1,0148	30,6	1,0279	41,1	1,0565	43,1	1,0832	74,4	1,0954
2,118	20,8	1,0274	51,0	1,0287	61,0	1,0579	63,0	1,0849	40,1	1,0921
3,54	21,5	1,0438	64,9	1,0292	82,0	1,0591	49,7	1,0838	28,9	1,0912
4,59	21,5	1,0556	48,1	1,0286	58,1	1,0577	29,0	1,0822	24,9	1,0871
5,36	21,2	1,0641	29,8	1,0278	23,0	1,0557	—	—	22,3	1,0826
6,17	21,2	1,0725	21,5	1,0275	21,3	1,0555	—	—	20,8	1,0802
7,07	31,1	1,0822	—	—	—	—	—	—	17,2	1,0732
7,93	40,6	1,0919	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle VII.

## Wismutamalgame.

p	t	L <sub>t</sub>	p	t	L <sub>t</sub>	p	t	L <sub>t</sub>
0,612	20,0°	1,0024	7,55	24,2°	1,0233	15,60	40,6°	1,0416
1,508	20,0	1,0061	9,49	25,4	1,0283	17,17	41,3	1,0438
2,766	20,0	1,0108	10,82	25,0	1,0314	19,22	54,5	1,0481
4,483	26,0	1,0155	12,40	24,7	1,0344	25,60	54,5	1,0569
6,114	25,0	1,0199	14,13	41,9	1,0386	30,65	61,7	1,0621

Tabelle VIII.

## Wismutamalgame.

p = 2,766		p = 7,55		p = 14,13		p = 17,17		p = 19,22		p = 30,65	
t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>	t	L <sub>t</sub>
20,0°	1,0103	24,2°	1,0233	41,9°	1,0386	41,3°	1,0438	54,5°	1,0481	61,7°	1,0621
30,9	1,0104	47,0	1,0243	68,0	1,0403	52,4	1,0445	75,0	1,0500	80,0	1,0650
43,1	1,0108	76,0	1,0256	75,0	1,0407	63,0	1,0453	40,6	1,0472	59,7	1,0627
62,9	1,0114	44,0	1,0243	58,0	1,0396	55,0	1,0447	35,8	1,0468	50,7	1,0618
29,1	1,0105	28,0	1,0236	29,8	1,0378	—	—	290	1,0424	40,0	1,0550
—	—	—	—	—	—	p = 25,60		24,9	1,0379	—	—
—	—	—	—	—	—	54,5°		1,0569	22,3	1,0348	—
—	—	—	—	—	—	79,6		1,0598	20,8	1,0334	—
—	—	—	—	—	—	66,1		1,0581	17,2	1,0300	—

Zur Discussion der Resultate, die für alle Amalgame fast dieselbe bleiben muss, sind beispielsweise alle Beobachtungen über Bleiamalgame in Figg. 2—6 graphisch dargestellt. Fig. 2 stellt die Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit bei  $20^{\circ}$  von der Concentration dar. Die unter der Curve belegten Punkte entsprechen den in Tab. I zwischen Klammern gestellten Zahlen. Figg. 3—5 und der obere Teil der Fig. 6

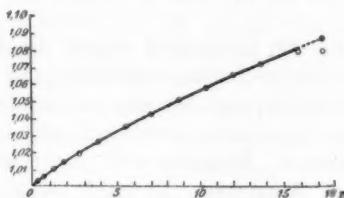


Fig. 2.

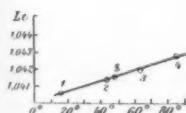


Fig. 3.

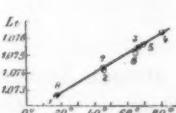


Fig. 4.

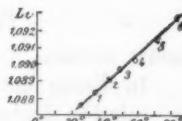


Fig. 5.

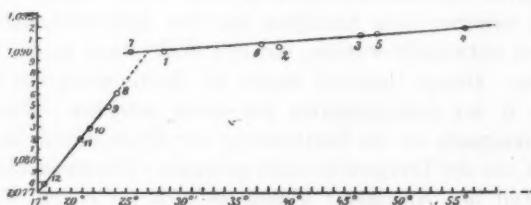


Fig. 6.

stellen die Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit vier verschiedener vollkommen flüssiger Amalgame von der Temperatur dar. Die Nummern der Beobachtungen sind den Punkten beigefügt. Die Punkte 8—12 der Fig. 6 entsprechen den in Tab. I cursiv gedruckten Zahlen.

Fig. 2. bringt nichts Neues außer der durch die Lage der zwei letzten Beobachtungen in augenfälliger Weise hervortretenden Ueberschreitung der Löslichkeitsgrenze. Figg. 3—5

zeigen, dass die relative Leistungsfähigkeit mit der Temperatur proportional zunimmt, und dass diese Zunahme mit der Concentration wächst. Dies lässt sich in einfacher Weise ausdrücken. Wird  $L_t = 1 + \delta_t$  gesetzt, so kann innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler für alle untersuchten flüssigen Bleiamalgame

$$(1) \quad \delta_t = \delta_{20} (1 + \alpha [t - 20])$$

gesetzt werden.

In Bezug auf die Löslichkeit zeigen die Punkte 8—12, Fig. 6, dass die relative Leistungsfähigkeit (und infolge dessen auch die Concentration) der bei den verschiedenen Temperaturen gesättigten Amalgame annähernd mit der Temperatur proportional zunimmt. Bedeutet  $p_t^{\max}$  die Concentration des bei  $t^{\circ}$  gesättigten Amalgams, so kann annähernd für Bleiamalgame zwischen 17—24°

$$(2) \quad p_t^{\max} = p_{20}^{\max} (1 + \beta [t - 20])$$

gesetzt werden.

In Bezug auf die übrigen Amalgame sei bemerkt, dass die relative Leistungsfähigkeit der Zinkamalgame scheinbar nach Erwärmung und Abkühlung geringer ist als vorher. Dies röhrt davon her, dass durch Erwärmung in der dünnen Wasserschicht zwischen dem Amalgam und den Röhrenwänden Luftbläschen entwickelt wurden, die den Widerstand in der Röhre erhöhten. Dieser Umstand macht die Bestimmung des Coeffienten  $\alpha$  der Zinkamalgame ein wenig unsicher. Für Cadmiumamalgame ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur nicht gelungen. Der ausgeschiedene feste Teil des Amalgams klümperte sich im engen Röhrenteile zusammen. Für Wismutamalgame nimmt die Löslichkeit bei höheren Temperaturen ein wenig schneller mit der Temperatur zu als bei niedrigen. Unter Berücksichtigung der für Zinkamalgame erwähnten Fehlerquelle und mit dem für Cadmiumamalgame und Wismutamalgame gemachten Vorbehalt gelten aber die Formeln (1) und (2) auch auf die relative Leistungsfähigkeit bez. Löslichkeit der übrigen untersuchten Amalgame. In der folgenden Tabelle sind die aus den Versuchen berechneten Zahlenwerte der in die Formeln eingehenden Coeffienten zusammengestellt.

	$\alpha$	$P_{20}^{\max}$	$\beta$
Bleiamalgame	0,0008	15,8	0,017
Zinkamalgame	0,0004	20,34	0,021
Cadmiumamalgame	0,0004	ca. 50	gross
Zinnamalgame	0,0010	6,78	0,025
Wismutamalgame	0,0020	11,87	ca. 0,058

Zwischen den Grössen  $\alpha$  und den der Fig. 2 entsprechenden, nicht gezeichneten Curven scheint folgender Zusammenhang zu bestehen. Wenn  $\alpha$  gross ist, dann ist die erwähnte Curve stärker gekrümmmt, als wenn  $\alpha$  klein ist. Dies deutet darauf hin, dass das in flüssigen schwachen Amalgamen enthaltene Metall dissociirt ist, und dass der Dissociationsgrad sowohl mit abnehmender Concentration als mit wachsender Temperatur zunimmt.

Kopenhagen, Physikal. Laborat. d. Polytechn. Schule,  
9. October 1899.

(Eingegangen 12. October 1899.)

*6. Ueber den stationären Temperaturzustand eines elektrisch geheizten Leiters<sup>1)</sup>;  
von Friedrich Kohlrausch.*

Die Frage, welche Temperatur in einem durch einen elektrischen Strom geheizten Leiter entsteht, verdient von der theoretischen wie von der technischen Seite Interesse und zwar ein um so grösseres, je mehr allgemein gültige Beziehungen dabei auftreten. Solche sind aber von vornherein zu erwarten, da die Heiztemperaturen, wie man sofort sieht, von dem elektrischen und dem Wärmeleitvermögen abhängen und da man seit G. Wiedemann und Franz weiss, dass beide Leitvermögen im Zusammenhange stehen.

Man wird die zuerst zu stellenden Fragen auf den genau definirbaren und praktisch, wenn auch nicht vollständig, aber angenähert erreichbaren, adiabatischen Zustand beziehen, bei dem keine Wärme unnötig durch Aussenleitung verloren geht. Ginge überhaupt keine Wärme verloren, so würde stets eine beliebig hohe Heiztemperatur dadurch zu erzielen sein, dass man den Strom beliebig lange wirken lässt. Eine Grenze würde nur dadurch gesetzt werden, dass etwa in hoher Temperatur kein elektrisches Leitvermögen mehr bestände, was aber, soviel wir wissen, nicht der Fall ist. Denn wenn der Leiter auch mit wachsender Temperatur an Leitvermögen abnimmt, so geht dieses doch erfahrungsmässig nicht auf Null herunter, solange der Leiter fest oder flüssig bleibt. Auch wenn schliesslich eine Vergasung nicht zu vermeiden wäre, so trüte in hoher Temperatur das alsdann entstehende Leitvermögen des Gases ein. Man könnte also Stromwärme von beliebig hoher Temperatur erzeugen.

So liegen die Verhältnisse aber in Wirklichkeit nicht; denn da jeder elektrische Leiter, soweit es bekannt ist, auch für die Wärme ein beträchtliches Leitvermögen besitzt, so

---

1) Der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften im Auge vorgelegt am 27. Juli 1890.

muss durch die Zuführungsstellen des elektrischen Stromes Wärme abfließen, es muss auch aus dem Innern des Leiters Wärme nachfließen und dadurch wird der erreichbaren Temperatur eine Grenze gesetzt.

Der adiabatische Fall, auf den wir uns beschränken, ist dadurch gegeben, dass nur dieser unvermeidliche Wärmeabfluss durch die Elektroden stattfindet. Die Isothermen und Iso-potentialflächen stehen dann, von den Elektroden selbst abgesehen, auf der Begrenzungsfläche des Leiters überall senkrecht.

Die Differentialgleichungen lassen sich bekanntlich leicht für den allgemeinsten Fall aufstellen und die Grenzbedingungen dadurch vervollständigen, dass man die Temperatur, sowie der Stromeintritt oder das Potential für alle Teile der Elektroden definiert. Dieser allgemeine Fall wird aber schwerlich integriert werden können, wie man wenigstens darnach vermuten kann, dass eine grosse Zahl verwickelter Zustände möglich ist, von denen man sich durch die blosse Anschauung oder geometrische Ueberlegungen schwer ein Bild verschaffen kann. Häufig versagen ja in solchem Falle die Mittel zur Integration einer Differentialgleichung.

Hingegen zeigt sich, dass einer vollständigen Behandlung der wichtigste Fall fähig ist, nämlich der Fall mit den speciellen Grenzbedingungen, die man als die übersichtlichsten und auch theoretisch wie praktisch interessantesten bezeichnen darf, bei denen einfach auf jeder Elektrode eine constante Temperatur und ein constantes Potential herrscht. Das Integral drückt dann einen durch seine Einfachheit ausgezeichneten Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Potential jedes Punktes aus, in welchem nur noch die beiden Leitvermögen vorkommen. Die geometrischen Verhältnisse sind dagegen ohne Einfluss.

Auf die wichtige Rolle, welche die in der Natur vorhandenen Beziehungen der beiden Leitvermögen zu einander spielen, und auf das oben genannte Gesetz habe ich schon vor langer Zeit in einem Aufsatze<sup>1)</sup> „Ueber Thermoelektricität, Wärme- und Elektricitätsleitung“ hingewiesen und das Gesetz durch ein Zahlenbeispiel belegt. Ich sagte nämlich, dass in

1) F. K., Gött. Nachr. 1874, 7. Febr.; Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

dem beschriebenen Falle „nicht nur die erreichbare Maximaltemperatur, sondern die ganze stationäre Temperaturverteilung bloss durch die elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden, aber nicht von der Natur oder der Gestalt des Leiters beeinflusst erscheint“; ferner, dass „für eine schwache Glühhitze von  $600^{\circ}$  die elektromotorische Kraft von etwa  $1/5$  Daniell notwendig ist“. Der Teil der ersten Behauptung, welcher sagt, dass auch die Natur des Leiters ohne Einfluss bleibe, beruhte auf der Annahme, welche man damals allgemein über den Zusammenhang zwischen Wärmeleitvermögen ( $\lambda$ ) und Elektricitätsleitvermögen ( $\alpha$ ) machte, dass sie nach der Wiedemann-Franz'schen Annahme einander proportional seien. Nach den jetzigen Kenntnissen kann man die Worte „der Natur“ in obigem Satze nicht allgemein gelten lassen.

In seiner unbeschränkten Fassung wird der Satz aber voraussichtlich für ein Ideal des reinen Metalles bestehen bleiben, und da dies zugleich der Leiter ist, welcher die höchst mögliche elektrische Heiztemperatur giebt, so behält der Satz einen prinzipiell bedeutsamen Charakter, indem er eine durch die Natur gegebene Beziehung zwischen Temperatur und elektrischer Spannung darstellt.

Die damals in Aussicht gestellte weitere Ausführung des Gegenstandes ist unterblieben, weil mir bekannt wurde, dass L. Lorenz in dem Aufsatze „Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maasse“ kurz zuvor verwandte Betrachtungen angestellt hatte.<sup>1)</sup> Die allgemeine Proportionalität der beiden Leitvermögen wurde dabei aber in Abrede gestellt. Auch schloss Lorenz aus den damals vorliegenden Messungen, dass das Verhältnis sich mit der Temperatur ändere; er stellte die Ansicht auf, dass  $\lambda/\alpha$  der absoluten Temperatur proportional sei und entwickelte die für diese Annahme geltenden Beziehungen zwischen Heiztemperatur und elektrischer Spannung. In einem späteren Aufsatze, welcher Lorenz' werthvolle Bestimmungen des Wärmeleitvermögens enthält, glaubt er die behauptete Form der Abhängigkeit von der Temperatur allgemein zu beweisen.<sup>2)</sup>

1) L. Lorenz, Pogg. Ann. 147. p. 429. 1872.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422 u. 582. 1881.

Seitdem sind in den modernen, für elektrische Widerstände benutzten Legirungen Körper bekannt geworden, deren Leitvermögen  $\lambda/x$  fast doppelt so gross ist als der kleinste bei reinen Metallen vorkommende Wert.<sup>1)</sup> Die Grösse der Abhängigkeit von der Temperatur schwankt sogar zwischen dem einfachen und dreifachen Wert.

Man muss die Betrachtungen also auf einer allgemeineren Grundlage aufbauen.

Ich wurde in der letzten Zeit auf den Gegenstand wieder hingewiesen durch das Bedürfnis, eine zuverlässige und hinreichend einfache Messmethode für das Wärmeleitvermögen von Metallen zu erhalten. Dass zu diesem Zwecke die einfachen Beziehungen zwischen Potential und stationärer Temperatur im elektrisch geheizten Körper vorteilhaft zu verwenden sind, liess sich voraussehen und diese Verwendung hatte schon damals in meiner Absicht gelegen. Sie scheiterte indessen daran, dass die zur Ausführung notwendigen, sehr ausgiebigen und constanten Stromquellen damals nicht existirten. Gegenwärtig ist diese Schwierigkeit gehoben und die Methode ist von den Herren Jaeger und Diesselhorst mit gutem Erfolge ausgebildet worden (l. c.).

Wenn nun auch hierzu die Betrachtung eines einfacheren Falles genügt haben würde, so scheint mir die allgemeine Entwicklung der umfassenden, von der körperlichen Gestalt nicht beeinflussten Beziehungen zwischen Temperatur und Spannung doch auch eine hinreichende Bedeutung zu besitzen.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur, elektrischem und Wärmeleitvermögen gewinnt ein erhöhtes Interesse durch die Thermoelektricität. Schon in dem eingangs genannten Aufsatze, der besonders eine auf Leitungsverhältnisse gegründete Theorie der Thermoelektricität bezweckte, hatte ich z. B. auf die auffällige Thatsache hingewiesen, dass die „thermoelektrisch wirksamsten Körper durchweg schlechte Leiter sind“. Ferner war gesagt worden, dass nach der Mitführungstheorie ein Wärmestrom elektrische Arbeit leistet, und dass die Wärmeleitung, die sonst in der mechanischen Wärmetheorie

1) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1. p. 726. 1899.

als unwesentlich behandelt wird, bei dem elektrischen Strome einen wesentlichen Einfluss auszuüben scheint.

In einem interessanten Aufsatze hat in jüngster Zeit Hr. Liebenow<sup>1)</sup> für die von mir entwickelten Vorstellungen der gegenseitigen Mitführung von Elektricität und Wärme und die Arbeitsleistung des Wärmestromes den Process eines umkehrbaren Kreisvorganges construirt und daraus eine Theorie der Thermoelektricität entwickelt, die sich auf die beiden Leitvermögen gründet. (Hr. Liebenow vergisst dabei zu erwähnen, dass die von ihm adoptirten Vorstellungen über das Wesen der thermoelektrischen Vorgänge vollständig in meinem Aufsatze enthalten sind.)

Seine Theorie mag nicht einwandsfrei sein<sup>2)</sup>, ich hatte seiner Zeit sogar ein Bedenken dagegen ausgesprochen, auf die Wärmeleitung den zweiten Hauptsatz anzuwenden, dessen Beweis ja damit zusammenhängt, dass man Wärmeleitung ausschliesst. Aber die Thatsache, dass die Resultate der Liebenow'schen Theorie die erfahrungsmässigen Grössen der Thermoelektricität in zahlreichen Fällen der Grössenordnung nach wiedergeben, verdient unstreitig eine grosse Beachtung.

1. Differentialgleichung für den stationären Temperaturzustand in einem durch einen constanten elektrischen Strom geheizten Leiter.

Im Punkte von den rechtwinkligen Coordinaten  $x, y, z$  bestehe das elektrische Potential  $v$  und die Temperatur  $u$ . Das elektrische Leitvermögen heisse  $\alpha$ , das Wärmeleitvermögen  $\lambda$ , beide in einem zusammenhängenden Maasssystem, z. B. nach [C.G.S.]-Einheiten gemessen.<sup>3)</sup>

$\alpha$  und  $\lambda$  sind im allgemeinen Functionen der Temperatur und können, wenn der Körper nicht homogen ist, auch von den Raumcoordinaten abhängen.

1) C. Liebenow, Wied. Ann. 68. p. 316. 1899.

2) Hr. Voigt begründet im eben erscheinenden Heft (Wied. Ann. 69. p. 706) solche Einwände. (Anmerkung bei der Correctur.)

3) Sind die Leitvermögen in gebräuchlicher Weise auf das Centimeter, die Wassercalorie und das Ohm bezogen, so ist das so gemessene  $\lambda$  mit  $419 \cdot 10^5$  zu multipliciren,  $\alpha$  durch  $10^9$  zu dividiren, wenn die Potentiale in C.G.S.-Einheiten ausgedrückt werden. Sollen sie in Volt ausgedrückt werden, so bleibt  $\alpha$  ungeändert und  $\lambda$  wird mit 4,19 multiplicirt. Vgl. p. 150.

Als Differentialgleichung des stationären Zustandes gilt dann bekanntlich

$$(1) \quad 0 = \kappa \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{\partial \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial y} \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial z} \right)}{\partial z}$$

Denn mit  $dx dy dz$  multipliziert, stellt das erste Glied die im Raumelement in der Zeiteinheit erzeugte Stromwärme vor, der zweite Teil die demselben durch Leitung zugeführte Wärme.

Hierzu tritt noch die aus der Stetigkeit des elektrischen Zustandes für das Potential sich ergebende Bedingung. Für die elektrischen Stromkomponenten  $i_x, i_y, i_z$  besteht die Forderung  $0 = (\partial i_x / \partial x) + (\partial i_y / \partial y) + (\partial i_z / \partial z)$ . Da nun  $-i_x = \kappa (\partial v / \partial x)$ , also  $-(\partial i_x / \partial x) = \kappa (\partial^2 v / \partial x^2) + (\partial \kappa / \partial x) \times (\partial v / \partial x)$  und ebenso für  $y$  und  $z$ , so unterliegt  $v$  der Bedingung

$$(2) \quad 0 = \kappa \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial \kappa}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial \kappa}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial \kappa}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z}.$$

$\kappa$  und  $\lambda$  können, wie gesagt, wenn der Körper nicht homogen ist, auch von den Raumcoordinaten abhängen. Diesen Fall hereinzu ziehen hat aber bei festen Leitern kaum einen Zweck, denn Inhomogenität wird hier fast immer mit Unstetigkeit verbunden sein, also aus der Differentialgleichung ohnehin hervortreten.

Wir setzen also zunächst den Fall, dass der zu betrachtende Raum nur von *einem* Leiter erfüllt ist, wo dann  $\kappa$  und  $\lambda$  nur von der Temperatur abhängen. Die Temperaturcoefficienten der beiden Leitvermögen

$$(3) \quad \frac{d \kappa}{d u} = \kappa' \quad \text{und} \quad \frac{d \lambda}{d u} = \lambda'$$

sind dann auch nur Functionen der Temperatur und es wird  $(\partial \kappa / \partial x) = \kappa' (\partial u / \partial x)$  etc. Berücksichtigt man dies in der Gleichung (2), so wird diese jetzt

$$(2a) \quad 0 = \kappa \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \kappa' \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} \right).$$

Durch Gleichung (1) und (2a) wird unter Hinzunahme der Grenzbedingungen die Aufgabe für einen homogenen Leiter bestimmt.

In dieser allgemeinen Form das Problem weiter zu behandeln, wird schwierig sein.

## 2. Aufstellung eines Falles mit speciellen Grenzbedingungen.

Es lässt sich aber zeigen, dass unter die Differentialgleichungen (1) und (2a) Zustände fallen, bei denen die Iso-potentialen zugleich Isothermen sind, wo also die Temperatur als blosse Function des Potentiales auftritt. Um dies nachzuweisen und zu untersuchen, wie weit diese Specialfälle reichen, setzen wir in der Differentialgleichung (1) und der zugehörigen Gleichung (2a) probeweise  $u$  als blosse Function von  $v$  an, d. h. wir setzen:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{d u}{d v} \frac{\partial v}{\partial x} \\ \text{und} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{d^2 u}{d v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \frac{d u}{d v} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \end{array} \right.$$

und ebenso für die übrigen Coordinaten. Hierdurch nimmt Gleichung (2a) die Form an:

$$(5) \quad 0 = x \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + x' \frac{d u}{d v} \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right].$$

Unter Benutzung von (4) wird ferner

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right) &= \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \lambda' \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \\ &= \left[ \lambda \frac{d^2 u}{d v^2} + \lambda' \left( \frac{d u}{d v} \right)^2 \right] \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \lambda \frac{d u}{d v} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Die Summe der drei Ausdrücke wird hiernach, unter gleichzeitiger Benutzung von (5),

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ = \lambda \left[ \frac{d^2 u}{d v^2} + \left( \frac{\lambda'}{\lambda} - \frac{x'}{x} \right) \left( \frac{d u}{d v} \right)^2 \right] \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right]. \end{array} \right.$$

Setzt man dies in die Differentialgleichung (1), so bekommt diese den gemeinsamen Factor

$$\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2,$$

den wir fortlassen, da sein Nullwerden ja nur bedeuten würde, dass überhaupt kein Strom vorhanden wäre. Wenn dann noch durch  $\lambda$  dividirt wird, so entsteht die Gleichung

$$(7) \quad 0 = \frac{x}{\lambda} + \frac{d^2 u}{d v^2} + \left( \frac{\lambda'}{\lambda} - \frac{x'}{x} \right) \left( \frac{d u}{d v} \right)^2.$$

Die Coordinaten, welche sich in den gemeinsamen Factor zusammengedrängt hatten, kommen explicit nicht mehr vor; unsere Annahme eines Zustandes, in dem die Isopotentialen zugleich Isothermen sind, d. h.  $u$  nur von  $v$  abhängig auftritt, erscheint also als ein Fall, der mit der Differentialgleichung verträglich ist.

Es leuchtet aber zugleich ein, dass die Grenzbedingungen, mit denen der Fall verträglich ist, specielle Formen annehmen müssen. Findet der Stromeintritt und Stromaustritt an Elektroden statt, die je ein constantes Potential haben, so muss natürlich auch in diesen Flächen je eine constante Temperatur<sup>1)</sup> herrschen.

Dies ist gerade der im Eingange genannte Fall, der für theoretische Erwägungen und praktische Anwendungen am geeigneten ist.

Bisher wurde Folgendes bewiesen. Es sei ein Leiter mit Elektroden, die sich je auf constantem Potential und constanter Temperatur befinden, zu dem stationären (höchst möglichen) Temperaturzustande gelangt, bei welchem aus jedem Körperelemente durch Leitung ebenso viele Wärme abfliesst, wie in ihm durch den Strom erzeugt wird. Dann genügt den Gesetzen der Leitung und Wärmeentwickelung die Gleichung (7).

Es ist dagegen nicht bewiesen worden, dass diese Gleichung die allgemeinste Lösung des Falles enthält, dass sie den *einzigsten* möglichen Zustand darstellt. Dieser Beweis würde z. B. in dem Nachweise bestehen, dass die allgemeine Differentialgleichung (1) mit (2a) verbunden eine eindeutige Lösung hat. Es würde auch genügen, dies für den besonderen Fall des constanten Zustandes auf jeder Elektrode zu beweisen. Man wird es aber schon aus physikalischen Gesichtspunkten für ausgeschlossen halten, dass denselben Bedingungen, welche durch die definierten Zustände über die ganze Oberfläche des Leiters und seine gegebenen Eigenschaften durch den ganzen inneren Raum vollständig bestimmt sind, verschiedene stationäre Zustände im Innern entsprechen könnten.

1) Wenn die Stromdichte auf einer Elektrode nicht constant ist, so muss man, um die constante Temperatur und Spannung zu erzielen, auch die Zuleitung, ausser wenn sie widerstandsfrei ist, gewissen Bedingungen unterwerfen, was aber hier unerörtert bleiben kann.

Sobald man dies zugiebt, hat man die gestellte Aufgabe durch Gleichung (7) als vollständig gelöst anzusehen.

3. Die Heiztemperatur hängt nur von  $\lambda/\kappa$  ab.

Daraus, dass in Gleichung (7) die Eigenschaften des leitenden Raumes ausser in dem Glied  $\kappa/\lambda$  nur noch als  $(\lambda'/\lambda) - (\kappa'/\kappa)$  vorkommen, und dass der letztere Ausdruck gleich

$$\frac{\kappa}{\lambda} \frac{d}{du} \left( \frac{\lambda}{\kappa} \right)$$

ist, folgt, dass der Temperaturzustand nicht von  $\kappa$  und  $\lambda$  einzeln abhängt, sondern nur von dem Verhältnis dieser beiden Leitvermögen.

Heizt man also durch dieselbe angelegte elektrische Spannung eines oder das andere Metall von beliebig guter oder schlechter Leitung, aber von der Eigenschaft, dasselbe Verhältnis der beiden Leitvermögen zu zeigen, so herrschen nach Erreichung des stationären Zustandes dieselben Temperaturen.

Die meisten reinen Metalle bilden eine Gruppe, deren Leitverhältnis  $\kappa/\lambda$  einen nahe gleichen, auch von der Temperatur ungefähr in derselben Weise beeinflussten Wert aufweist; und zwar scheint dieser Wert der grösste existirende zu sein. Dann wäre auch die ihm zukommende Heiztemperatur die obere Grenze des Erreichbaren. Es gilt demnach der sehr beachtenswerthe Satz, dass die höchste erreichbare Heiztemperatur nicht nur von geometrischen Verhältnissen unabhängig ist, sondern auch in einer grossen Gruppe von Leitern, die eben den höchsten Wert liefern, von deren individueller Beschaffenheit nicht beeinflusst wird.

Es scheint, dass in der Natur des Vorganges eine Ursache dafür liegt, dass einer bestimmten elektrischen Spannung eine bestimmte Maximaltemperatur zugehört.<sup>1)</sup>

1) Es liegen, worauf Hr. Arons mündlich aufmerksam machte, in den ohne äusserlich angelegte Spannung durch *Induction* erregten Strömen auch Fälle vor, wo das Wärmeleitvermögen keine Rolle zu spielen braucht. In solchen Fällen, z. B. bei der directen Umsetzung von mechanischer Arbeit in Wärme durch den sogenannten Foucault'schen Versuch, kann theoretisch die Stromwärme bei beliebig hoher Temperatur entstehen. (Anmerkung bei der Correctur.)

Bei der wirklichen Ausführung von Versuchen über elektrische Heizung wird freilich, insofern die vollkommene Wärmeisolation der übrigen Oberflächenteile nicht erreichbar ist, der bessere Leiter cet. par. zu höherer Temperatur steigen, weil in ihm mehr elektrische Arbeit in Wärme umgesetzt wird, insofern also der Verlust, welcher aus der Unvollkommenheit des adiabatischen Zustandes entsteht, relativ zur Wärmeerzeugung kleiner ist.

#### 4. Linearer Zustand.

Abermals einen speciellen Fall des Falles von § 2 bildet der lineare Zustand eines elektrisch gleichförmig durchströmten *Cylinders*, dessen Endflächen auf constanter Temperatur erhalten werden.

Dass für seinen Temperaturzustand die Differentialgleichung (7) gilt, lässt sich leicht auch direct beweisen. Denn für den Cylinder erscheint ohne weiteres  $v$  sowie  $u$  nur von  $x$  abhängig, also ist  $u$  als blosse Function von  $v$  zu behandeln. Man darf also den p. 138 verfolgten Weg unter Beschränkung auf die  $x$ -Coordinate einschlagen, der dann zu Gleichung (7) führt, welche hier ohne weiteres als die allgemeinste Lösung erscheint.

#### 5. Das Integral der Differentialgleichung.

Die Integration der Differentialgleichung (7) verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Fuchs, der durch Umkehrung der Differentiation das Integral fand

$$(8) \quad \int \frac{1}{x} du = -\frac{1}{2} v^2 + Av + A',$$

wo  $A$  und  $A'$  Integrationsconstanten bezeichnen.

Nachdem das Integral gefunden ist, kann man seine Richtigkeit leicht durch Rückwärtsbehandlung nachweisen. Denn aus (8) folgt

$$\frac{du}{dv} = \frac{x}{\lambda} (A - v)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d^2u}{dv^2} &= -\frac{x}{\lambda} + (A - v) \frac{\lambda x' - x \lambda'}{\lambda^2} \frac{du}{dv} \\ &= -\frac{x}{\lambda} + (A - v)^2 \frac{x^2}{\lambda^2} \left( \frac{x'}{x} - \frac{\lambda'}{\lambda} \right). \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke, in Gleichung (7) eingesetzt, machen die rechte Seite zu Null, sodass die Gleichung identisch erfüllt ist.

Die Constantenbestimmung ergibt die Beziehung, welche zwischen drei zusammengehörigen Paaren von Temperaturen und Potentialen  $u_1 v_1$ ,  $u_2 v_2$  und  $u_3 v_3$  besteht, z. B. in folgender Form:

$$(9) \quad v_1 \int_{u_2}^{u_3} \frac{\lambda}{x} du + v_2 \int_{u_3}^{u_1} \frac{\lambda}{x} du + v_3 \int_{u_1}^{u_2} \frac{\lambda}{x} du \\ = \frac{1}{2} (v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1) \sqrt{ }$$

Nennt man den arithmetischen Mittelwert, den  $\lambda/x$  zwischen den Temperaturen  $u_1$  und  $u_2$  hat,  $[\lambda/x]_{1,2}$ , d. h.

$$\left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{1,2} = \frac{1}{u_2 - u_1} \int_{u_1}^{u_2} \frac{\lambda}{x} du$$

und entsprechend bei den anderen Integralen, so kann man hierfür schreiben:

$$(9a) \quad v_1 (u_3 - u_2) \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{2,3} + v_2 (u_1 - u_3) \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{1,3} + v_3 (u_2 - u_1) \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{1,2} \\ = \frac{1}{2} (v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1).$$

Im Falle, dass  $\lambda/x$  constant ist, kommt

$$(10) \quad \frac{\lambda}{x} u = -\frac{1}{2} v^2 + A v + A'$$

und für drei Paare von Werten

$$(10a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\lambda}{x} [v_1 (u_3 - u_2) + v_2 (u_1 - u_3) + v_3 (u_2 - u_1)] \\ \quad = \frac{1}{2} (v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1), \\ \text{oder auch} \\ \frac{\lambda}{x} [u_1 (v_2 - v_3) + u_2 (v_3 - v_1) + u_3 (v_1 - v_2)] \\ \quad = \frac{1}{2} (v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1). \end{array} \right.$$

Trägt man  $v$  auf einer horizontalen Abscisse,  $u$  auf einer verticalen Ordinate auf, so bedeutet die Gleichung (10) eine Parabel, deren Scheitel oben liegt.

6. Temperaturvertheilung zwischen Elektroden von gegebener Temperatur und Spannung.<sup>1)</sup>

Der Fall ist in den obigen Gleichungen enthalten, denn man kann etwa  $u_1$  und  $v_1$ ,  $u_2$  und  $v_2$  als die Zustände der Elektroden auffassen,  $u_3$  und  $v_3$  für einen beliebigen Punkt zwischen ihnen annehmen.

Die entstehende *Maximaltemperatur*  $u_m$  kann z. B. in folgender, die beiden Elektrodenzustände symmetrisch enthaltender Form dargestellt werden, wenn  $E = v_1 - v_2$  die elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden bedeutet,

$$(11) \quad (u_m - u_1) \left[ \frac{\lambda}{\kappa} \right]_{1,m} + (u_m - u_3) \left[ \frac{\lambda}{\kappa} \right]_{2,m} = \frac{1}{4} E^2 + \frac{(u_1 - u_3)^2}{E^2} \left[ \frac{\lambda}{\kappa} \right]_{1,2}^2.$$

Wenn  $\lambda/\kappa$  constant angenommen wird, so entsteht hieraus

$$(11a) \quad u_m - \frac{u_1 + u_3}{2} = \frac{1}{8} \frac{\kappa}{\lambda} E^2 + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\kappa} \frac{(u_1 - u_3)^2}{E^2}.$$

Dieses Maximum liegt bei einem Potentiale, welches gegen das mittlere Potential  $\frac{1}{2}(v_1 + v_2)$  nach der Seite der wärmeren Elektrode verschoben ist um den positiven Wert von

$$(12) \quad \frac{1}{v_1 - v_2} \int_{u_1}^{u_3} \frac{\lambda}{\kappa} du \quad \text{oder} \quad \frac{u_2 - u_1}{v_1 - v_2} \left[ \frac{\lambda}{\kappa} \right]_{1,2}.$$

Ist  $\lambda/\kappa$  constant, so fällt die steile Klammer und der Index fort.

1) Wenn die Anlegung der Spannung an den Leiter mittels Leiter aus anderen Stoffen geschieht, so tritt an den Elektroden Peltier'sche Wärme in Gestalt von Erwärmung oder Abkühlung auf, womit zugleich eine dem eigentlichen Strom entgegenwirkende elektromotorische Kraft verbunden ist; auch diese Zustände werden stationär. Die dadurch entstehenden Modificationen in die Betrachtung aufzunehmen, wird erleichtert dadurch, dass der Ausgleich von Wärme und Elektricität nach denselben Gesetzen geschieht. Sind die beiden Elektroden auf verschiedener Temperatur, so kommen auch direct noch elektromotorische Kräfte herein. Wir sehen von allem diesem ab, schliessen die Peltierwärme in die ElektrodenTemperatur ein und messen die Potentiale an den *Innenseiten* der Elektroden.

Im Innern des Leiters können ferner die nach W. Thomson benannten, von Temperaturgefällen herrührenden Spannungs- und Stromwärmeerscheinungen auftreten, welche die Zustände verschieben müssen. Hr. Voigt beabsichtigt, wie er mir freundlichst mittheilt, eine Veröffentlichung, die diesen Vorgang in die Theorie aufnimmt.

Für den einfachsten und wohl wichtigsten Fall, nämlich wenn *beide Elektroden dieselbe Temperatur*  $u_0$  haben, gestaltet sich die ganze Temperaturverteilung sehr einfach. Die Elektrodenpotentiale seien  $v_1$  und  $v_2$ ,  $u$  und  $v$  bedeuten den Zustand eines Punktes im Innern.

Dann ergibt sich aus Gleichung (9) (vgl. auch § 7) das Resultat

$$(13) \quad \int_{u_0}^u \frac{\lambda}{\kappa} du = \frac{1}{2}(v_1 - v)(v - v_2),$$

oder auch, wenn der Mittelwert von  $\lambda/\kappa$  zwischen  $u_0$  und  $u$  durch  $[\lambda/\kappa]$  bezeichnet wird

$$(13a) \quad u - u_0 = \frac{(v_1 - v)(v - v_2)}{[\lambda/\kappa]} \cdot \lambda$$

Wenn  $\lambda/\kappa$  constant ist, braucht man nur die steile Klammer wegzudenken. Dann stellt die Gleichung eine nach unten offene Parabel vor, deren Scheitel symmetrisch liegt; d. h. die höchste Temperatur gilt für das mittlere Potential  $\frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ .

Wenn  $\lambda/\kappa$  sich mit wachsendem  $u$  ändert, so ändert sich von den Enden ab allmählich auch die Form der Curve. Wächst  $\lambda/\kappa$  mit der Temperatur, was bei Metallen wohl stets der Fall ist, so wird der Scheitelpunkt heruntergedrückt und umgekehrt.

Symmetrisch aber bleibt die Curve stets; dass das Maximum von  $u$  unter allen Umständen mit dem Orte des mittleren Potentiales zusammenfällt, sieht man sofort aus Gleichung (13), deren Differentiation ergibt

$$\frac{\lambda}{\kappa} \frac{du}{dv} = -v + \frac{1}{2}(v_1 + v_2).$$

Im Maximalpunkte  $du/dv = 0$  ist also stets  $v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ .

1) Man kann sich die weitere Aufgabe stellen, auch die geometrische Verteilung des Potentiales selbst zu bestimmen, wodurch zugleich die *geometrische* Verteilung der Temperatur gegeben wäre. In einem geheizten homogenen Cylinder z. B. werden die Isopotentialen wegen des Einflusses der Temperatur auf das elektrische Leitvermögen einen ungleichen Abstand erhalten. Zur Lösung der Aufgabe muss das Gesetz des Temperatureinflusses auf  $\kappa$  bekannt sein. Wir gehen auf diese Aufgabe nicht ein. Jedenfalls werden die Isopotentialen um die Maximaltemperatur symmetrisch verteilt sein, weil dies für die Temperatur selbst der Fall ist.

Die *maximale* Temperaturerhöhung beträgt, wenn  $[\lambda/\kappa]$  das mittlere Leitverhältnis zwischen  $u_0$  und  $u_{\max}$  bedeutet,

$$(14) \quad u_{\max} - u_0 = \frac{1}{8} \frac{(v_1 - v_2)^2}{[\lambda/\kappa]}.$$

Hierfür kann man selbstverständlich auch schreiben, wenn  $W$  den Gesamtwiderstand zwischen den Elektroden, und  $J$  die Stromstärke vorstellt:

$$u_{\max} - u_0 = \frac{1}{8} \frac{J^2 W^2}{[\lambda/\kappa]}.$$

Nicht überflüssig ist vielleicht noch die Bemerkung, dass auch der Fall, wo die Stromzuleitung durch *mehr als zwei Elektroden* geschieht, unter die vorigen Sätze untergeordnet ist, sobald die positiven und die negativen Elektroden je ausser der gleichen Spannung auch eine gleiche Temperatur besitzen.

#### 7. Die Bestimmung von Wärmeleitvermögen mittels elektrischer Heizung.

Es besteht zweifellos immer noch das Bedürfnis nach einer exacten, einfachen Messmethode für Wärmeleitvermögen, besonders von Metallen. Die im vorigen enthaltene Beziehung zwischen Temperatur und Potential liefert ein solches Mittel, welches von den Haupthindernissen oder Umständlichkeiten anderer Methoden frei ist. Denn es brauchen keine Oberflächentemperaturen bekannt zu sein, was während des Eintritts von Wärme oder des Austritts in ein Calorimeter schwierig ist, es sind keine specifischen Wärmen zu bestimmen, die Messung bedarf nur kleiner Temperaturdifferenzen, wodurch erstens das Leitvermögen in erwünschter Weise von vornherein für eine genügend definirte Temperatur gilt und zweitens der Vorteil entsteht, dass die Unsicherheiten fortfallen, welche die äussere Wärmeleitung bei erheblichen Temperaturunterschieden mit sich bringt. Zeitbestimmungen kommen nicht vor; die Dimensionen der zu untersuchenden Körper bleiben in handlichen Grenzen. Die Rechnung ist einfach.

Das Wärmeleitvermögen wird auf die elektrische Leitfähigkeit, eine genau und einfach in absolutem Maasse zu bestimmende Grösse zurückgeführt; die Kenntnis des Zusammenhangs beider Grössen hat endlich an sich das grösste Interesse.

Dass man die Methode nicht schon früher vorgeschlagen hat, kann sogar verwunderlich erscheinen, denn die Beziehung zwischen Temperatur und Spannung in einem cylindrischen Stabe übersieht man ja sehr leicht. Herwig hat sich einmal theoretisch mit einer Methode beschäftigt, bei der gleichzeitig Erwärmungen von aussen und durch einen elektrischen Strom vorgenommen werden<sup>1)</sup>, und zwar von dem Gesichtspunkte aus, die Methode auf Quecksilber anzuwenden. In seinen Versuchen lässt er dann aber den elektrischen Strom fort, vielleicht in der Erwagung, dass bei seiner Anordnung gerade für Quecksilber in der That Schwierigkeiten daraus erwachsen würden.

Die Ausführung unseres Verfahrens besteht nun in folgendem. Man leitet durch einen Stab einen constanten elektrischen Strom. Auf die Gestalt des Stabes kommt nach dem früheren nichts an, man wird aber, schon um dann auch das elektrische Leitvermögen bequem mitbestimmen zu können, Cylindergestalt wählen. Die Enden des Stabes werden durch Bäder auf constanter Temperatur erhalten, die Seitenflächen werden gegen Wärmeabgabe so gut wie möglich geschützt. Eine Vorfrage für das Verfahren betrifft das Maass, bis zu welchem dies möglich ist; ein vollkommener Schutz existirt ja nicht und eine Rücksichtnahme der Messungen auf äussere Leitung ist deswegen unvermeidlich. Letztere muss hinreichend klein gemacht werden können, dass sie durch geeignete Anordnung des Versuches, sowie nach der Ermittelung des äusseren Wärmeleitvermögens durch Rechnung ausreichend sicher eliminiert werden kann. Je grösser der Querschnitt und je grösser das zu bestimmende Wärmeleitvermögen ist, desto leichter wird dies zu erreichen sein.

Es wird nun bis zum Eintreten einer stationären Temperaturverteilung elektrisch geheizt, d. h. bis zu der Temperatur, bei welcher eben so viele Wärme durch die Endflächen abfliesst, wie durch den Strom im Innern erzeugt wird. Hierzu wird im allgemeinen eine nicht unbeträchtliche Zeit hindurch geheizt werden müssen. Die zweite Vorfrage ist, ob so lange ein constanter Zustand der Endflächen und eine constante Stärke des notwendigen elektrischen Stromes erhalten werden

1) H. Herwig, Pogg. Ann. 151. p. 177. 1874.

kann, der in beträchtlicher Stärke anzuwenden ist. Es lässt sich überschlagen, dass für ein gutleitendes Material Stromstärken bis zu 400 Amp. wünschenswert sind, wobei freilich die Erleichterung besteht, dass je besser die Leitung, desto rascher die stationäre Temperaturverteilung eintritt.

Weitere experimentelle Anforderungen stellt die Ermittlung der Temperaturen und Potentiale und zwar nach zwei Richtungen. Einsteils werden an die Bestimmung der zu messenden Grösse an sich erhebliche Forderungen der Genauigkeit gestellt, zweitens muss der Ort, an welchem sie bestimmt werden, hinreichend genau für beide Grössen derselbe sein. Selbstverständlich lässt letzteres sich nur durch die Anwendung thermoelektrischer Messungsmittel erreichen.

Seit dem Plane zu den Messungen, der nach den ersten Vorstudien dem Kuratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorgelegt wurde<sup>1)</sup>, haben die Herren Jaeger und Diesselhorst die Ausführung der Messungen in die Hand genommen und es ist ihnen durch die umsichtige Anordnung derselben mit den starken Strommitteln der Reichsanstalt gelungen, Verhältnisse herzustellen, welche den genannten Anforderungen genügen.<sup>2)</sup> Die Stäbe hatten 1 bis 2 cm Durchmesser; sie waren durch die Werkstätte der Reichsanstalt im Abstande von je 90 mm mit Löchern von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser versehen worden, von denen die Temperaturen und Potentiale abgenommen wurden. Obwohl grundsätzlich, wenn nur die beiden Abnahmen am gleichen Punkte geschehen, die Lochweite gleichgültig ist, wird man sie aus mehreren leicht ersichtlichen Gründen doch thunlichst einschränken.

1. Wenn  $\lambda/\alpha$  innerhalb der angewandten Temperaturen als constant anzusehen ist, so folgt aus Gleichung (8):

$$\frac{\lambda}{\alpha} u = -\frac{1}{2} v^2 + Av + A'.$$

Werden an drei Punkten die zusammengehörenden Temperaturen und Potentiale  $u_1 v_1$ ,  $u_2 v_2$  und  $u_3 v_3$  gemessen und

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 140. 1898.

2) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1899. p. 719.

$A$  und  $A'$  aus den drei Gleichungen eliminiert, so ergibt sich aus Gleichung (10):

$$(15) \quad \frac{\lambda}{x} = \frac{1}{2} \frac{(v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1)}{u_1(v_2 - v_3) + u_2(v_3 - v_1) + u_3(v_1 - v_2)}.$$

Die Ausführung des Versuches wird man so einrichten, dass die drei Punkte gleichen Abstand haben, und dass die beiden äusseren Temperaturen gleich sind. Dann ist das Potential  $v_2$  das Mittel aus  $v_1$  und  $v_3$ , und zwar wegen der Symmetrie der Temperaturverteilung auch dann, wenn das elektrische Leitvermögen von der Temperatur abhängig ist. Nennt man  $V$  den Potentialabfall zwischen den äusseren Punkten und  $U$  die Temperaturdifferenz der äusseren gegen den mittleren Punkt, so wird

$$(15a) \quad \frac{\lambda}{x} = \frac{1}{8} \frac{V^2}{U}.$$

2.  $\lambda/x$  sei, wie in Wirklichkeit wohl immer, mit der Temperatur veränderlich. Unter diesen Umständen wird durch die Methode ein Mittelwert von einfachster Bedeutung erhalten.

Wir beschränken uns auf den eben beschriebenen Fall, wo die Temperaturen  $u_1$ ,  $u_2$  der äusseren Punkte gleich,  $= u_0$  sind. Diese Temperatur werde als untere Integrationsgrenze gewählt. Die Potentiale daselbst gleich  $v_1$  und  $v_2$  gesetzt, hat man zur Constantenbestimmung in dem Integral Gleichung (8),

weil jetzt sowohl  $\int_{u_0}^{u_1}$  wie  $\int_{u_0}^{u_2}$  gleich Null wird,

$$0 = -\frac{1}{2}v_1^2 + Av_1 + A' = -\frac{1}{2}v_2^2 + Av_2 + A',$$

woraus

$$A = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) \quad \text{und} \quad A' = -\frac{1}{2}v_1 v_2.$$

Indem diese Werte in

$$\int_{u_0}^u \frac{\lambda}{x} du = -\frac{1}{2}v^2 + Av + A'$$

eingesetzt werden, kommt

$$\int_{u_0}^u \frac{\lambda}{x} du = \frac{1}{2}(v_1 - v)(v - v_2).$$

Um das Integral weiter zu behandeln, müsste die Abhängigkeit von  $\lambda/x$  von der Temperatur schon bekannt sein. Nennen wir aber, wie auf p. 142,  $[\lambda/x]_{u_0, u}$ , den arithmetischen Mittelwert  $\lambda/x$  zwischen  $u_0$  und  $u$ , d. h.

$$[\lambda/x]_{u_0, u} = \frac{1}{u - u_0} \int_{u_0}^u \frac{\lambda}{x} du,$$

so hat man

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{oder} \quad \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{u_0, u} \cdot (u - u_0) = \frac{1}{2}(v_1 - v)(v - v_2), \\ \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{u_0, u} = \frac{1}{2} \frac{(v_1 - v)(v - v_2)}{u - u_0}. \end{array} \right.$$

Ist  $u$  als Maximaltemperatur mitten zwischen  $v_1$  und  $v_2$  gemessen, d. h.  $v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ , so erhält man

$$(16a) \quad \left[ \frac{\lambda}{x} \right]_{u_0, u} = \frac{1}{8} \frac{(v_1 - v_2)^2}{u - u_0} = \frac{1}{8} \frac{V^2}{U},$$

wenn  $V$  die elektrische Spannung zwischen den äusseren Punkten und  $U$  die maximale Temperaturerhöhung zwischen ihnen ist. Kurz, die Methode liefert genau den Mittelwert von  $\lambda/x$  zwischen den beiden Temperaturen, in demselben Sinne, wie etwa bei calorimetrischen oder Ausdehnungsmessungen der Mittelwert einer spezifischen Wärme oder eines Ausdehnungskoeffizienten entsteht. Zieht man ferner in Erwägung, dass die beiden Temperaturen für eine ausreichend genaue Messung nur um wenige Grade auseinanderzuliegen brauchen, so ist also auch dieses Ergebnis der Methode sehr günstig.

Auf Einzelheiten, Correctionen wegen des Einflusses der Umgebungstemperatur oder wenn  $u_1$  nicht genau gleich  $u_2$  ist, oder auf die instrumentellen Hülfsmittel einzugehen, ist hier nicht der Ort. Nur möge erwähnt werden, dass bei einer Spannungsmessung zwischen Punkten verschiedener Temperatur auf die thermoelektrische Spannung zwischen dem Stabe und den das Potential abnehmenden Drähten Rücksicht zu nehmen ist, was durch Stromwenden geschehen kann. Wenn nur die Spannung zwischen dem äusseren Punktpaar gemessen wird, so kommt dabei nur ihr etwaiger kleiner Temperaturunterschied in Frage.

Die Messungen der Herren Jaeger und Diesselhorst zeigen, dass die Verhältnisse sich nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei  $100^{\circ}$  in befriedigender Weise gestalten lassen, und zwar genügen Temperaturdifferenzen von wenigen Graden. Man darf erwarten, dass auch die Ausdehnung der Versuche auf höhere und niedrigere Temperaturen keinen unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnen wird.

#### 8. Einheiten.

Die Einheit, in welcher  $\lambda = \frac{1}{8} \alpha \cdot V^2 / U$  gewonnen wird, ist, wenn Potential und elektrisches Leitvermögen in [C.G.S.]-Einheiten gemessen sind, das Leitvermögen eines Raumes, in welchem zwischen zwei parallelen, 1 cm voneinander entfernten Querschnitten von je  $1 \text{ cm}^2$  bei  $1^{\circ}$  Temperaturdifferenz in 1 sec die [C.G.S.]-Wärmeeinheit fliesst.

War  $V$  in Volt gemessen, also  $V^2$  in  $10^{16}$  mal kleinerer Zahl eingesetzt und  $\alpha$  in  $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , also  $10^9$  mal grösser eingesetzt, so ist das hiermit berechnete Resultat (welches das Wärmeleitvermögen in Watt/[cm  $\times$  Grad] ausdrückt) mit  $10^7$  zu multipliciren, um auf die obige „[C.G.S.]-Einheit“ des Wärmeleitvermögens bezogen zu sein. Soll das Leitvermögen endlich auf die Wassercalorie bezogen sein, so tritt nun der Divisor  $419 \cdot 10^5$  herein, sodass im Ganzen der Factor gleich  $10^7 : 419 \cdot 10^5 = 0,2387$  wird. Den Factor  $\frac{1}{8}$  mit hereingenommen, wird also zu rechnen sein:

$$(17) \quad \lambda_1 = \alpha_1 \cdot 0,02983 \frac{V_1^2}{U},$$

wo  $\alpha_1$  in  $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_1$  in Volt und  $\lambda_1$  in g-Cal./cm sec Grad gilt.

#### 9. Elektrische Heizung eines zusammengesetzten Leiters.

Bisher wurde gezeigt (§§ 3 und 5), dass die in einem beliebigen Punkte eines Leiters durch elektrische Heizung entstehende stationäre (höchste) Temperatur, von geometrischen Verhältnissen unabhängig, nur als Function der an demselben Punkte herrschenden elektrischen Spannung auftritt.

Wenn der Heizraum aus mehreren Leitern zusammengesetzt ist, so wird es im allgemeinen schwierig, die Ver-

teilung der Heiztemperatur zu berechnen. Man sieht aus einfachen Beispielen, dass Isothermen und Isopotentialen im allgemeinen nicht zusammenfallen. Es sei z. B. ein Stab schräg aus zwei Körpern zusammengestossen, welche die Elektricität gleich gut leiten, während I die Wärme besser leitet als II. Dann bilden die Isopotentialen parallele Ebenen, die Isothermen aber sind im allgemeinen in der Schnittfläche geknickte Flächen von solcher nach zwei Seiten offener Krümmung und solcher Lage, dass die hohen Temperaturen nach II hin verschoben sind, und haben nur an dem Urfange des Stabes dieselbe Richtung wie die Isopotentialen.

Es gibt aber zwei Gruppen von besonderen Fällen, die sich mit zusammenfallenden Isothermen und Isopotentialen der Gleichung (8) unterordnen.

Die eine, ohne weiteres einleuchtende Gruppe umfasst den Fall, dass die Berührungsflächen zugleich Isopotentialflächen sind, also wenn z. B. ein Cylinder aus mehreren senkrecht zusammengestossenen Teilen besteht. Ueber solche Fälle ist es überflüssig, etwas zu sagen.

Von Interesse ist dagegen der andere Fall, wenn nämlich ein Körper in *beliebiger Weise* aus mehreren Leitern zusammengesetzt ist, die ungleiche Leitvermögen haben, deren *Verhältnis  $\kappa/\lambda$  aber gleich gross ist*. *Alsdann gilt der früher abgeleitete Satz ohne Einschränkung*. Da die, für die elektrische Heizung die höchstmögliche Temperatur gebenden reinen Metalle der obigen Anforderung nahe kommen, so hat diese Erweiterung des Satzes eine umfassende principielle Bedeutung.

Um diesen Satz abzuleiten, müssen die Zustände erstens im Innern jedes Leiters und zweitens an der Berührungsfläche untersucht werden. Im Innern eines Leiters muss der elektrische Strom sich so ausbilden, dass an jedem Punkte der Berührungsfläche Isopotentialen von gleichem Werte zusammen treffen.<sup>1)</sup> Dann wird ein möglicher, d. h. mit der Differentialgleichung (1) übereinstimmender Zustand der Temperaturvertheilung durch das besondere Integral Gleichung (8)

1) Gewöhnliche Contactpotentiale, die sich in jedem Leiter über die Strompotentiale als constante Beträge superponiren, sollen hierbei nicht mitgerechnet werden. Ausserdem freilich können Thermokräfte und Peltier-Wärmen in Frage kommen, von denen aber hier abgesehen wird.

gegeben, welches die Isothermen mit den Isopotentialen zusammenfallen lässt, und welches natürlich, wie dort, die Forderung einschliesst, dass auch an den Eintrittsstellen des Heizstromes in das System dieses Zusammenfallen besteht.

Es fragt sich aber noch, ob dieser Zustand mit der für die Berührungsfläche zu erfüllenden Bedingung verträglich ist,

dass die Summe der Wärmemengen, die einem Element derselben von beiden Seiten zugeleitet werden, gleich Null ist. Um dies zu untersuchen, dient die folgende Betrachtung.

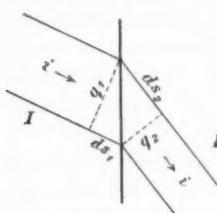


Fig. 1.

Bei dem Durchtritt durch eine Berührungsfläche verschiedener Leiter werden die elektrischen Stromlinien oder die Isopotentialflächen gebrochen und zwar so (vgl. die Fig. 1, welche mit der Annahme, dass der Leiter II das grössere elektrische Leitvermögen besitzt, einen zur Berührungsfläche senkrecht gelegten, mit den Stromlinien parallelen Schnitt vorstellt), dass die Stromstärken in zwei zusammengehörigen Stromfäden gleich gross sind, also:

(18)

$$\frac{\lambda_1 q_1}{d s_1} = \frac{\lambda_2 q_2}{d s_2}.$$

Nach der in dem Integrale Gleichung (8) liegenden Voraussetzung fallen nun die Stromlinien für die Wärme auf jeder Seite mit den elektrischen Stromlinien zusammen. In der Berührungsfläche müssen ferner von beiden Seiten gleiche Temperaturen und gleiche Potentiale zusammentreffen. Deswegen müssen die Temperatur- und Wärmegefälle auf beiden Seiten einander proportional sein. Dem Elemente der Berührungsfläche (Fig. 1) werden also durch Leitung Wärmemengen auf der einen Seite zugeführt, auf der anderen entzogen, die sich zu einander verhalten wie

(19)

$$\frac{\lambda_1 q_1}{d s_1} : \frac{\lambda_2 q_2}{d s_2},$$

wo  $q_1/d s_1$  und  $q_2/d s_2$  dieselben Werte haben, wie in Gleichung (18).

Dieses Verhältnis muss, wenn der Zustand möglich sein

soll, gleich eins sein. Mit der Gleichung (18) ist diese Forderung offenbar nur dann verträglich, wenn die Proportion besteht:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda_1}{x_1} = \frac{\lambda_2}{x_2}.$$

Ist die Proportion erfüllt, so besteht auch an der Grenzfläche kein Widerspruch gegen den Zustand.

Nehmen wir nun endlich, wie auf p. 139, an, dass auch der jetzige Fall eine eindeutige Lösung hat, so kommt der Satz von p. 151 heraus.

Die Fig. 2 soll z. B. einen Stab vorstellen, der aus zwei Leitern schräg zusammengesetzt ist, von denen der linke sowohl die Elektricität wie die Wärme etwa doppelt so gut



Fig. 2.

leitet, als der rechte. Die horizontale Schaar von Curven bezeichnet die Stromlinien (in denen überall auch die Wärme abfliesst), die verticale stellt die auf den vorigen senkrechten Isothermen von gleicher Temperaturdifferenz vor, die Maximalisotherme stärker ausgezogen. (Diese Curven sind natürlich auch Isopotentialen, aber von ungleicher Differenz.)

Aus der obigen Bemerkung folgt noch, dass, wenn  $\lambda_1/x_1$  und  $\lambda_2/x_2$  ungleich sind, ein Zusammenfallen der Isothermen mit den Isopotentialen in der Nachbarschaft der Grenzfläche nicht möglich ist. Ausgenommen kann nur ein Fall sein, wo  $ds_1$  bez.  $ds_2$  in den beiden Ausdrücken (18) und (19) nicht dieselben Grössen vorzustellen brauchen. Dieser Fall besteht, wenn die Stromlinien die Fläche *senkrecht durchsetzen*, denn der Zwang der Gleichheit kommt ja nur davon her, dass die zu den Stromlinien gezogenen Senkrechten die Grenzfläche schneiden. Sind sie den Grenzflächen parallel, so können sie, ohne einen geometrischen Widerspruch, einen beliebigen Abstand von ihr haben. Dieser Fall ist also lediglich der schon auf p. 151 erwähnte.

## 10. Die zahlenmässigen Heizgrenzen.

Solange die Temperaturerhöhung klein bleibt, kann man  $\lambda/z$  als Constante behandeln. Die maximale Temperaturerhöhung  $U$  durch die elektromotorische Kraft  $E$  beträgt also nach Gleichung (14), p. 145:

$$U = \frac{1}{2} \frac{E^2}{\lambda/z}.$$

Um den günstigsten Zustand zu berechnen, nimmt man das kleinste bekannte  $\lambda/z$ , welches nach Jaeger und Diesselhorst<sup>1)</sup> bei Zimmertemperatur (an Aluminium) gleich  $6,4 \cdot 10^{-6}$  Watt  $\times$  Ohm  $\times$  Grad $^{-1}$  gefunden wurde. Die Einsetzung giebt also,  $E$  in Volt gemessen,

$$U = \frac{10^6}{8 \cdot 6,4} E^2 = 20000 E^2.$$

Man würde also für 0,01 Volt  $+ 2,0^\circ$ , für 0,022 Volt  $+ 10^\circ$ , für 0,1 Volt  $+ 200^\circ$  erzielen, wobei aber die letztere Zahl zu hoch berechnet ist, weil das Anwachsen von  $\lambda/z$  bis zu solchen Temperaturen schon beträchtlich ist. Die meisten anderen reinen Metalle geben etwas kleinere Zahlen von derselben Ordnung.

## 11. Die Lorenz'sche Gleichung.

L. Lorenz hat, wie eingangs erwähnt, in seinem Aufsatze: „Ueber die Bestimmung des Wärmegrades in absolutem Maasse“<sup>2)</sup> einen Theil der hier mitgetheilten Betrachtungen angestellt, unter der speciellen, von Lorenz aus theoretischen Erwägungen vermuteten Annahme, dass das Verhältnis  $\lambda/z$  der absoluten Temperatur  $T$  proportional sei,

$$(20) \quad \frac{\lambda}{z} = a \cdot T.$$

In diesem Falle erhält man aus Gleichung (13)

$$\int_{T_0}^T a T dT = \frac{1}{2} (v_1 - v)(v - v_2)$$

oder

$$(20a) \quad T^2 - T_0^2 = \frac{1}{a} (v_1 - v)(v - v_2)$$

und

$$(21) \quad T_{\max}^2 - T_0^2 = \frac{1}{4a} E^2.$$

1) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, l. c. p. 726.

2) L. Lorenz, Pogg. Ann. 147, p. 449. 1872.

Man darf jetzt bestimmt sagen, dass diese Grundlage nicht aufrecht zu erhalten ist, denn das Verhältnis  $(\lambda/\alpha)_{100^\circ}/(\lambda/\alpha)_{18^\circ}$ , welches nach der Lorenz'schen Annahme = 1,29 sein müsste, schwankt nach der von Jaeger und Diesselhorst mitgeteilten Tabelle zwischen 1,12 und 1,35. Bei Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink, Cadmium, Blei, Zinn liegt aber in der That das Verhältnis zwischen 1,27 und 1,31, also dem nach Lorenz berechneten sehr nahe. Das ist immerhin eine beträchtliche Anzahl von Leitern, welche der Lorenz'schen Annahme zwischen 18 und  $100^\circ$  nahezu folgen.

Macht man die Annahme, dass dies auch in weiteren Temperaturgrenzen der Fall ist, so lässt sich nun die Constante  $\alpha$  einführen und folgendermaassen bestimmen. Wir wollen als günstiges Beispiel den kleinsten Wert aus der genannten Gruppe wählen, nämlich für  $18^\circ$  (oder  $T = 291^\circ$ )  $\lambda/\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6}$  setzen. Dann findet sich

$$\alpha = \frac{6,7 \cdot 10^{-6}}{291} = 0,023 \cdot 10^{-6},$$

also  $1/(4\alpha) = 10900000$ .

Hieraus lässt dann, wenn als Elektrodentemperatur  $0^\circ$  (oder  $T_0 = 273$ ) gesetzt wird, die Gleichung (21) berechnen:

für die elektromotorische Kraft $E = 0,01$	0,1	1	2	3 Volt
die Temperaturerhöhung	+ 1,92	155	3040	6330 $9630^\circ$

Für 1 Daniell oder 1,1 Volt berechnet sich + 3370  $^\circ$ . Lorenz' Rechnung in seiner zweiten Abhandlung<sup>1)</sup> stimmt fast genau hiermit überein (in der früheren [l. c.] war + 2600  $^\circ$  berechnet). Für  $\frac{1}{5}$  Daniell oder 0,22 Volt kommt + 603  $^\circ$ , womit meine alte (l. c., vgl. p. 134) Schätzung (600  $^\circ$ ) zufällig genau stimmt.

Wählt man als Elektrodentemperatur die Siedetemperatur  $-183^\circ$  der flüssigen Luft, so werden die Zahlen, besonders für die kleinen Spannungen, grösser, nämlich:

für die elektromotorische Kraft $E = 0,01$	0,1	1 Volt
die Temperaturerhöhung	= + 5,9	252 3210 $^\circ$

Würde man vom absoluten Nullpunkt ausgehen können, so käme:

+ 33	330	3300 $^\circ$
------	-----	---------------

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 604. 1881.

In den Zahlen spricht sich aus, was aber schon aus Vorlesungsversuchen gefolgert werden kann, bei denen man ja einen Platindraht mit einem Daniellelement leicht zum Schmelzen bringt, dass mässige elektromotorische Kräfte Temperaturen geben, welche die durch das Schmelzen des Leiters für das Gesetz gesteckte Grenze überschreiten. Das Quantitative betreffend wollen wir freilich nicht übersehen, dass die Rechnung bis jetzt lediglich eine Extrapolation von Beobachtungen innerhalb eines Intervalles auf ein sehr viel grösseres Aussengebiet ist.

Was im flüssigen Zustande geschieht, kann man noch weniger sicher voraussagen, weil hier keine genügende Erfahrung über den Einfluss der Temperatur auf das Wärmeleitvermögen vorliegt. Merkwürdig ist, dass der für Quecksilber aus den bisherigen Bestimmungen des Wärmeleitvermögens (von Ångström, H. F. Weber, Berget) sich ergebende Wert von  $\lambda/\alpha$  ungefähr derselbe ist, wie für die genannte Gruppe fester reiner Metalle bei derselben Temperatur.

Hiernach muss man für möglich halten, dass flüssige Metalle sich den reinen festen Metallen anschliessen oder in diesem Falle wahrscheinlich den idealen Zustand für die Beziehungen zwischen den beiden Leitvermögen vertreten. Wenn man derartiges vermutet, so hat man dem Leitvermögen des Quecksilbers, besonders auch seiner Abhängigkeit von der Temperatur die grösste Aufmerksamkeit zu schenken. Auf eine elektrische Heizmethode wird auch hier das Augenmerk zu richten sein; den stationären Zustand zu erzielen, hat aber bedeutend grössere Schwierigkeiten, weil zu der notwendigen Einschliessung in Wände und zur Beweglichkeit des Leiters sein geringes Wärmeleitvermögen hinzukommt. Deswegen wird meines Erachtens hier eine Methode mit Zeitbeobachtung, für welche die übrigen Verhältnisse nicht ungünstig liegen, eine grössere Aussicht auf Erfolg bieten.

#### 12. Die Temperatur der entwickelten Wärmemengen.

Am elektrisch geheizten Leiter sind ausser der Temperatur die in ihm entwickelten Wärmemengen von Interesse. Man sieht sofort, dass für diese die Unabhängigkeit von individuellen Verhältnissen in demselben Umfange besteht, wie für die Tem-

peraturen selbst. Je nach der Lage des Leitereiles, in dem die Entwicklung stattfindet, entsteht die Stromwärme in verschiedener Temperatur. Die Verteilung der Wärmemengen auf die verschiedenen Temperaturen wird aber von geometrischen Verhältnissen nicht beeinflusst.

Um das zu sehen, denke man sich den Leiter durch eine Schaar Isopotentialflächen konstanter Spannungsdifferenz in Elementarschalen zerlegt. Durch jede Schale fliesst derselbe Gesamtstrom, also wird, wegen des angenommenen, für alle Schalen gleichen Spannungsabfalles, in jeder dieselbe Wärmemenge entwickelt. In jeder Schale herrscht eine constante, nach Gleichung (8), p. 141, zu bestimmende Temperatur, die nur von dem daselbst bestehenden Potentiale abhängt.

Führt man diese Zerlegung in verschiedenen gestalteten Leitern aus, an deren beliebig gestaltete Elektroden eine gleiche Spannung angelegt ist, so erhält man in allen dieselbe Verteilung der Temperaturen und Wärmemengen.

#### Schluss.

In übersichtlicher Form kann man das Wesentlichste dieser Entwickelungen folgendermaassen ausdrücken. Zur Verfügung stehe eine elektromotorische Kraft, die an Elektroden eines Leiters angelegt werde, von denen sich die positive und die negative je constant auf gegebener Temperatur befinden. Die übrige Oberfläche des Leiters ist gegen Wärmedurchgang geschützt und die Heizung sei bis zum stationären Zustande fortgesetzt.

Man denke sich nun in dem Raume ein System von Isopotentialen gezeichnet. Dann sind hierdurch und durch das Verhältnis  $\lambda/\alpha$  des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen die Temperaturen und die bei jeder Temperatur entwickelten Wärmemengen vollkommen bestimmt. Der Zustand ist stets derselbe, der Leiter und seine Elektroden mögen gross oder klein und gestaltet sein, wie man wolle, auch wenn mehr als zwei Elektroden angelegt werden, sobald nur derselbe Widerstand zwischen den positiven und negativen Elektroden besteht, also dieselbe elektrische Energie verbraucht wird. Der Temperaturzustand ist auch von dem Gesamtwiderstande (also von der Stromstärke) unabhängig, er wird nur durch die

angelegte elektromotorische Kraft, die ElektrodenTemperaturen und das Leitverhältnis  $\lambda/\alpha$  bestimmt. In Punkten gleicher elektrischer Spannung besteht dieselbe Temperatur.

Es ist dabei gleichgültig, ob der Leiter aus einem Materiale besteht oder aus mehreren zusammengesetzt ist, die ungleich gut leiten dürfen, sobald nur das Leitverhältnis  $\lambda/\alpha$  bei der selben Temperatur denselben Wert hat.<sup>1)</sup>

Die höchsten Heiztemperaturen giebt eine umfangreiche Gruppe reiner Metalle, welche das kleinste Leitverhältnis  $\lambda/\alpha$  besitzen. Insofern dieses Verhältnis für alle ungefähr gleich gross und auch von der Temperatur ungefähr gleich stark abhängig ist, gilt für beliebig aus solchen Metallen zusammengesetzte Leiter also ungefähr derselbe Zustand.

Hat die angelegte elektromotorische Kraft an beiden Elektroden dieselbe Temperatur, so richtet sich die Temperaturerhöhung  $U$  an einem Punkte, der gegen die beiden Elektroden die Spannungen  $V_1$  und  $V_2$  hat (wo also  $V_1 + V_2 = E$  die gesammte elektromotorische Kraft darstellt), nach dem Gesetze

$$U = \frac{1}{2} \frac{V_1 V_2}{[\lambda/\alpha]}.$$

$[\lambda/\alpha]$  bedeutet den Mittelwert des Leitverhältnisses in dem Temperaturintervall  $U$ .

Die Maximaltemperatur liegt bei der mittleren Spannung ( $V_1 = V_2 = \frac{1}{2} E$ ) und beträgt, wenn  $E$ ,  $\lambda$  und  $\alpha$  in einem einheitlichen Maasse ausgedrückt werden,

$$U_{\max} = \frac{1}{8} \frac{E^2}{[\lambda/\alpha]}.$$

Charlottenburg, 29. October 1899.

<sup>1)</sup> Von Contactpotentialen, sowie von thermoelektrischen Potentialen und Wärmeentwickelungen wird hier abgesehen.

(Eingegangen 31. October 1899.)

7. **Zur Kenntnis des Funkenpotentiales in Gasen;**  
**von Adolf Orgler.**

§ 1. *Einleitung.* Ueber das Funkenpotential in Gasen liegen bereits viele Untersuchungen vor, unter denen die von Baille<sup>1)</sup>, Liebig<sup>2)</sup>, Paschen<sup>3)</sup>, Wolf<sup>4)</sup>, Heydweiller<sup>5)</sup> angeführt werden mögen. Gleichwohl ist hier noch nicht das erreicht, was als das Endziel der experimentellen Erforschung eines Phänomens betrachtet werden muss: nämlich die vollständige Charakterisirung einer Substanz in Bezug auf das Phänomen durch eine oder mehrere Constanten, welche nur von der Substanz abhängig sind. Die von Paschen und Wolf sogenannte elektrische Festigkeit erfüllt diese Forderung nicht, da sie von der Schlagweite und vom Druck des Gases abhängt. Die Aufsuchung einer für das betreffende Gas wirklich charakteristischen Constanten war das Ziel dieser Untersuchung, welches auch wohl erreicht ist.

Bei der Durchsicht des vorliegenden Beobachtungsmateriales zeigte sich teilweise gute Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachter untereinander, teilweise aber, besonders in Kohlensäure, ergaben sich sehr erhebliche Abweichungen, für welche eine Erklärung gesucht werden musste.

§ 2. *Versuchsanordnung.* Zu den Versuchen benutzte ich ein gewöhnliches Funkenmikrometer. Die Elektroden waren zwei Messingkugeln von 1,25 cm Radius.

Zur Feststellung des Kugelabstandes wurde häufig das Helmholtz'sche Ophthalmometer, meist aber folgende einfachere Methode angewandt. Von verschieden starken, möglichst calibrischen Messingdrähten wurden die Durchmesser sorgfältig bestimmt. Von den Drahtsorten, deren Durchmesser

- 1) J. B. Baille, Ann. de phys. et chim. (5) **29.** p. 181. 1883.
- 2) G. A. Liebig, Phil. Mag. (5) **24.** p. 106. 1887.
- 3) F. Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 69. 1889.
- 4) M. Wolf, Wied. Ann. **37.** p. 306. 1889.
- 5) A. Heydweiller, Wied. Ann. **48.** p. 213. 1893.

den gewünschten Funkenstrecken am nächsten kamen, wurde je ein fehlerfreies, etwa 1 cm langes Stück mit beiden Enden an einem Faden befestigt. Nun wurde mit Hülfe der Mikrometerschraube der Abstand der Kugeln so lange verändert, bis das an dem Faden horizontal gehaltene Stück zwanglos hindurchglitt. Die so erhaltene Entfernung wurde dem Durchmesser des benutzten Drahtes gleichgesetzt.

Bei den Messungen stand das Funkenmikrometer unter einer Glasglocke von 21 cm Höhe und 19,5 cm inneren Durchmesser auf einem mit Stanniol belegten Luftpumpenteller. Die Funkenstrecke befand sich stets möglichst in der Mitte der Glocke. Durch den Teller war ein Zuleitungsdräht, vermittelst Glasröhren und Chattertoncompound<sup>1)</sup> von der Stanniolbelegung isolirt, luftdicht eingeführt. Er verband den einen Pol der Elektrisirmschine mit der zu ladenden Kugelelektrode. Das Innere der Glasglocke war mit einem dichten Drahtnetz bekleidet, das ebenso wie die Stanniolbelegung des Tellers und der abzuleitende Pol des Funkenmikrometers mit der Wasserleitung verbunden war. Um die Intensität der Funken zu verringern, war in die Erdleitung des Funkenmikrometers ein Widerstand, bestehend aus einer schwachen Salzlösung, eingeschaltet.

Zur Evacuirung diente eine Wasserluftpumpe. Ein offenes Quecksilbermanometer gab unter Berücksichtigung des Barometerstandes den vorhandenen Gasdruck an. Durch einen Messinghahn konnte der Recipient luftdicht geschlossen werden. Als Elektricitätsquelle diente eine Wimshurstmaschine. Der eine Pol stand mit der inneren Belegung einer Batterie von drei grossen Leydener Flaschen (Höhe der Belegung gleich 35 cm, Durchmesser der Flasche gleich 20 cm) in Verbindung. Von dort führten 3 mm dicke Leitungsdrähte zu den Messapparaten und zum Funkenmikrometer. Der andere Pol der Wimshurstmaschine, sowie die äussere Belegung der Batterie waren mit der Erde (Wasserleitung) verbunden.

Ueber die Darstellung der Gase und die Füllung der Apparate, die im wesentlichen die übliche ist, vgl. die Dissertation.

1) Eine Art Asphaltkitt.

Die Behandlung der Elektroden und die Beobachtungsweise war dieselbe wie die von Paschen.

Die durchschnittliche Temperatur im Recipienten betrug  $18^{\circ}$  C.

§ 3. *Die Messung der Potentialdifferenz* erfolgte durch ein Righi'sches Reflexionselektrometer, wie es Quincke<sup>1)</sup> beschrieben hat.

Zu seiner Aichung benutzte ich für Potentiale bis zu 15 elektrostatischen Einheiten einen Hochspannungsaccumulator von 2400 Zellen. Grössere Spannungswerte wurden mit einer eigens für diese Arbeit construirten Potentialwaage ermittelt, deren Constante ich mit Hülfe einer bekannten Accumulatorenspannung bestimmte. Das Instrument und sein Gebrauch ist in meiner Dissertation ausführlich beschrieben.

Zu Controlbestimmungen diente ein Braun'sches Elektrometer, welches in einer von Hrn. Warburg etwas modifirten Form von Albrecht in Tübingen gebaut ist. Es ist etwas grösser, der Zuleitungsdräht ist sorgfältiger vom Gehäuse isolirt, die hintere durchsichtige Glasscheibe ist durch einen Spiegel ersetzt, die Scala in Doppelgrade geteilt. Es wurde mit Hülfe der Potentialwaage und des Righi'schen Elektrometers von mir geaicht. Es dient zur Messung von Spannungen bis ca. 10 000 Volt.<sup>2)</sup>

§ 4. *Beseitigung des Einflusses der Verzögerung.* Zuerst wurden in freier Zimmerluft Messungen vorgenommen, deren Resultate mit denen von Paschen und Heydweiller sehr gut übereinstimmten.

Bei den Versuchen in Kohlensäure ergaben sich grosse Abweichungen bei direct aufeinander folgenden Messungen. Ja, man konnte innerhalb ziemlich weiter Grenzen bei einer beliebigen Spannung die Entladung herbeiführen. Wenn man nämlich das Potential vorsichtig bis zu einem etwa passenden Werte steigerte und dann constant hielt, so erfolgte nach längerer oder kürzerer Zeit Funkenentladung.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 564. 1883.

2) Hr. Albrecht ist im Besitz eines zweiten derartigen von mir geaichten Elektrometers, dessen Angaben für die künftigen Instrumente dieser Art maassgebend sein sollen. Die Angaben der früheren waren stets mit einem Correctionsfactor (etwa 1,2) zu multipliciren.

Dieses Verhalten erklärt die grossen Abweichungen bei den früheren Beobachtern. Als seine Ursache ergab sich die Verzögerung bei der Funkenentladung. Als ich nämlich die Versuche in Kohlensäure wiederholte, indem ich die Verzögerung durch passende Belichtung der Funkenstrecke nach Warburg<sup>1)</sup> aufhob, erhielt ich constante Werte. Es wurde daher als Funkenpotential diejenige Spannung genommen, welche die Funkenentladung hervorrief, wenn die Verzögerung durch Belichtung der Kathode vernichtet war.

*§ 5. Einige Beobachtungen über die Verzögerung und über die Wirkung des Lichtes mögen hier Platz finden.*

Die Erscheinung zeigte sich in allen von mir untersuchten Gasen, in Kohlensäure weitaus am stärksten, in Stickstoff, Sauerstoff und Luft ungefähr gleichmässig, schwächer, aber doch bemerkbar in Wasserstoff. Lässt man sie bestehen, so erhält man grössere und weniger gut übereinstimmende Werte des Funkenpotentials. Die höchsten Spannungen wurden alsdann bei recht gleichmässiger, nicht zu langsamer Ladung erzielt.

Was die Wirkung des Lichtes betrifft, so fanden sich die Angaben von Warburg durchaus bestätigt. Das Licht vermindert die Verzögerung, und zwar sind die ultravioletten Strahlen die wesentlich wirksamen.

Als verschiedene Beleuchtungsintensitäten untersucht werden sollten, benutzte ich einen Recipienten, der an der Seite ein luftdicht schliessendes Quarzfenster besass. Die Lichtquelle wurde stets so gestellt, dass ihre Strahlen die ganze Funkenstrecke direct trafen. Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe, den zwischen zwei Aluminiumstäben überspringenden Funken eines durch eine Leydener Flasche verstärkten Ruhmkorffapparates, einen Wachsstock und einen Spiritusbrenner.

In Wasserstoff ist die Verzögerung nur schwach und wird nach meinen Beobachtungen durch jede Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen in gleicher Weise vernichtet. In Luft hingegen und noch deutlicher in Kohlensäure machte sich ein Einfluss der Lichtintensität auf die Grösse der Verzögerung bemerkbar. Das Potential wurde stets sehr langsam gesteigert. Es wurden aber bei der Beleuchtung mit Wachsstock oder

1) E. Warburg, Wied. Ann. 62. p. 85. 1897.

Spiritusbrenner oft beträchtlich höhere, nie geringere Werte erzielt als bei der Anwendung der Bogenlampe oder des Ruhmkorffkunkens.

Auch bei Abblendung von schätzungsweise 75 Proc. des Bogenlichtes durch einen Schirm von 6 fach gefaltetem Drahtgeflecht konnte das Funkenpotential oft ziemlich erheblich überschritten werden, ehe Entladung erfolgte.

Nach Paschen fielen die Werte für das Funkenpotential in freier Zimmerluft unter sonst gleichen Versuchsbedingungen im Sommer um etwa 4 Proc. kleiner aus als im Winter. Es kann dies vielleicht aus einer Verminderung der Verzögerung erklärt werden, welche durch die grössere Lichtintensität des Sommers, sowie seine höhere Luftfeuchtigkeit<sup>1)</sup> herbeigeführt wurde.

Es ist noch der Einfluss der Natur des Gases, in welchem der beleuchtende Funke erzeugt wird, untersucht worden. Ich fand, dass die Verzögerung in Luft, Kohlensäure, Wasserstoff und Leuchtgas vernichtet wurde, wenn ein genügend starker Funke in Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff übersprang. Dagegen war ein in Leuchtgas erzeugter Funke auf die Verzögerung in Luft und Kohlensäure wirkungslos. Nähere Angaben hierüber finden sich in der Dissertation.

§ 6. Bei *den definitiven Messungen* wurde die Verzögerung stets aufgehoben. Die Messungen erfolgten in der Weise, dass bei Annäherung an das mutmaassliche Funkenpotential die Funkenstrecke dauernd belichtet und die Spannung vorsichtig gesteigert wurde, bis Entladung eintrat. Einen so deutlichen Unterschied zwischen dem Potential des ersten überspringenden Funkens und dem aller übrigen, wie ihn Paschen angibt, habe ich nicht bemerkt.

Nachstehende Tabellen geben für Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff die Werte des Funkenpotentiales  $V$  in seiner Abhängigkeit von der Schlagweite  $\delta$  (in cm) und vom Gasdruck  $P$  (in cm Hg von 0°).

Die Spannung  $V$  ist in C.G.S.-Einheiten angegeben, wobei 1 C.G.S.-Einheit = 300 Volt gesetzt wurde.

1) Vgl. E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 129. 1897.

## Luft.

<i>P</i> em	$\delta = 0,04$	0,06	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50 em
75	7,51	10,12	12,69	15,22	27,34	38,58	48,82	58,18
65	6,80	9,08	11,32	18,54	24,15	34,04	43,16	51,56
55	6,06	8,08	10,08	12,04	21,25	29,82	37,64	44,85
45	5,46	7,20	8,86	10,40	18,25	25,50	32,06	38,08
35	4,58	6,06	7,40	8,72	15,02	20,91	26,24	31,18
25	3,70	4,74	5,75	6,80	11,65	16,00	20,00	23,72
15	—	3,54	4,27	4,97	8,20	11,00	13,59	16,16
10	—	2,57	3,11	3,64	6,13	8,16	10,05	11,93
6	—	1,94	2,30	2,65	4,31	5,80	7,18	8,35
4	—	1,61	1,89	2,16	3,39	4,50	5,48	6,38
2	—	—	—	—	2,48	3,13	3,70	4,22

## Kohlensäure.

<i>P</i> em	$\delta = 0,04$	0,06	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60 em
75	8,01	10,22	12,40	14,54	24,84	34,70	43,88	52,44	60,50
65	7,33	9,40	11,38	13,34	22,61	31,13	39,02	46,65	54,26
55	6,66	8,45	10,19	11,91	20,05	27,55	34,50	41,10	47,40
45	6,01	7,54	9,00	10,40	17,24	23,64	29,44	34,96	40,50
35	5,18	6,46	7,68	8,89	14,38	19,60	24,32	28,80	33,10
25	4,45	5,40	6,33	7,23	11,57	15,50	19,14	22,54	25,90
15	—	4,13	4,79	5,42	8,29	10,80	13,18	15,52	17,85
10	—	3,28	3,77	4,25	6,50	8,35	10,09	11,79	13,40
6	—	—	3,0	3,34	4,78	6,11	7,29	8,40	9,54
4	—	—	—	2,90	3,99	4,99	5,88	6,70	7,45
2	—	—	—	—	—	3,52	—	—	5,0

## Wasserstoff.

<i>P</i> em	$\delta = 0,05$	0,08	0,10	0,20	0,30	0,50	0,60 em
75	5,50	7,77	9,22	15,90	21,95	32,86	37,49
65	5,08	7,01	8,27	14,19	19,73	29,35	33,45
55	4,64	6,34	7,43	12,58	17,40	25,74	29,32
45	4,08	5,48	6,39	10,86	15,04	22,17	25,08
35	3,48	4,62	5,38	8,98	12,37	18,23	20,72
25	2,88	3,76	4,33	7,00	9,55	14,04	16,08
15	2,27	2,91	3,31	5,11	6,60	9,57	11,01
10	1,78	2,25	2,54	3,86	4,99	7,16	8,28
6	—	—	2,01	2,90	8,78	5,18	5,9
4	—	—	—	—	2,8	8,8	—

## Stickstoff.

## Sauerstoff.

P cm	Stickstoff.					Sauerstoff.				
	$\delta = 0,06$	0,10	0,20	0,30	0,50	0,06	0,10	0,20	0,30	0,50 cm
75	10,88	16,30	28,70	39,97	60,42	9,16	18,60	24,10	34,32	52,34
65	9,88	14,66	25,82	35,88	54,00	8,27	12,33	21,68	30,73	46,72
55	8,76	13,06	22,95	31,60	47,25	7,38	10,97	19,02	26,67	40,47
45	7,78	11,22	19,58	27,00	40,25	6,52	9,48	16,25	22,62	34,16
35	6,57	9,47	16,13	22,25	33,18	5,54	7,95	13,42	18,62	27,75
25	5,27	7,45	12,59	17,10	25,89	4,39	6,20	10,45	14,25	21,24
15	3,85	5,35	8,70	11,71	17,25	3,3	4,53	7,40	9,81	14,40
10	—	4,06	6,62	8,82	12,80	—	3,42	5,58	7,32	10,57
6	—	—	4,79	6,32	8,97	—	—	3,95	5,25	7,48
	—	—	—	4,8	6,7	—	—	—	—	5,7

Nach diesen Tabellen kann man für jedes Gas zwei Arten von Curvenscharen konstruiren. Die einen geben das Funkenpotential in seiner Abhängigkeit vom Druck  $P$  bei gleichbleibender Schlagweite  $\delta$ , die anderen in seiner Abhängigkeit von  $\delta$  bei constantem  $P$ .

Von letzteren findet man einige in Fig. 1 gezeichnet. Der allgemeine Charakter beider Arten von Curven ist für alle

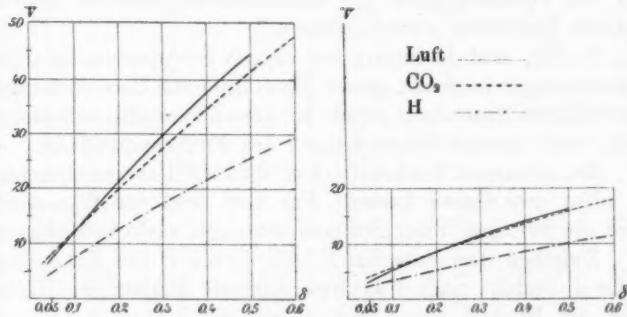


Fig. 1.

Gase der gleiche. Es sind, wie auch bei Paschen, von oben gesehen convexe Curven von schwacher, besonders im Anfang gut ausgeprägter Krümmung.

§ 7. Vergleichung mit älteren Beobachtern. Die Versuche von Baille und Liebig erstrecken sich auf verschiedene Gase bei Atmosphärendruck. Nur für Luft hat Baille auch den

Einfluss des Druckes auf das Funkenpotential gemessen. Paschen's Arbeit behandelt das Funkenpotential in Luft, Kohlensäure und Wasserstoff in seiner Abhängigkeit von der Schlagweite und vom Gasdruck für Drucke bis zu 1 Atm.

Nachstehende Tabelle giebt für Luft,  $\text{CO}_2$  und H die Resultate der genannten Beobachter, bezogen jedesmal auf meine den gleichen Bedingungen entsprechenden Werte als Einheit.

	Funkenpotential in		
	Luft	$\text{CO}_2$	H
Orgler	1	1	1
Baille	1,29	1,70	1,11
Liebig	1,00	1,14	1,27
Paschen	1,01	1,08	1,02

Meine Resultate stimmen am besten mit denen von Paschen überein. Die Werte der früheren Beobachter sind fast sämmtlich grösser als die meinigen, was sich aus dem Einfluss der Verzögerung erklärt. Die wenigen Ausnahmen sind vielleicht auf die Verschiedenheit des Krümmungshalbmessers der benutzten Elektroden zurückzuführen.

In  $\text{CO}_2$  und besonders bei kleinen Schlagweiten sind die Abweichungen ungemein gross. Doch litten die Untersuchungen der früheren Beobachter gerade bei diesen Versuchsbedingungen unter sehr grossen Schwankungen des Funkenpotentiales.

Bei grösseren Funkenstrecken wird die Uebereinstimmung in allen drei Gasen besser. Für Luft und für Wasserstoff wird sie zwischen Paschen und mir sogar recht befriedigend.

Zwischen dem Potential  $V$ , dem Druck  $P$  und der Schlagweite  $\delta$  besteht nach Paschen folgende Beziehung: Bildet man das Product aus Druck  $P$  und Schlagweite  $\delta$ , so entsprechen bei jedem Gase gleichen Werten dieses Productes  $P\delta$  gleiche Werte des Funkenpotentiales  $V$ , sodass beispielsweise in Wasserstoff für

$$P\delta = 20, \quad V = 19,45,$$

$$\text{ob nun} \quad P = 40, \quad \delta = 0,5,$$

$$\text{oder} \quad P = 50, \quad \delta = 0,4.$$

Diese Beziehung fand ich nur annähernd bestätigt. Mit ganz geringen Ausnahmen entspricht dem kleineren Wert des Factors  $P$  das höhere  $V$ .

Nachstehende Tabelle lässt dies deutlich hervortreten. In der ersten Columnen finden wir die Producte  $P\delta$ , in der zweiten und dritten die Werte der einzelnen Factoren  $P$  und  $\delta$ , die ferneren Columnen geben uns die entsprechenden Funkenpotentiale in den einzelnen Gasen.

$P\delta$	$P$	$\delta$	Funkenpotentiale in				
			Luft	Kohlen-säure	Wasser-stoff	Stick-stoff	Sauer-stoff
0,6	2	0,3	3,13	3,52	—	—	—
	3	0,2	2,94	—	—	—	—
	6	0,1	2,65	3,34	—	—	—
	7,5	0,08	2,60	3,3	—	—	—
	10	0,06	2,57	3,28	—	—	—
	2,5	0,6	—	5,6	—	—	—
1,5	3	0,5	5,30	—	—	—	—
	3,75	0,4	5,26	—	—	—	—
	5	0,3	5,15	5,55	3,26	5,6	—
	7,5	0,2	4,99	5,42	3,26	5,48	4,56
	15	0,1	4,97	5,42	3,21	5,35	4,53
	18,75	0,08	4,88	5,37	3,26	5,27	4,39
	25	0,06	4,74	5,40	—	—	—
	30	0,05	—	—	3,18	—	—
10	37,5	0,04	4,69	5,39	—	—	—
	17,7	0,6	—	19,19	11,85	—	—
	20	0,5	19,93	18,03	11,85	21,32	17,82
	25	0,4	20,00	19,14	—	—	—
	33,3	0,3	20,09	18,92	11,90	21,39	17,89
	50	0,2	19,75	18,65	11,72	21,27	17,63
30	50	0,6	—	43,95	27,20	—	—
	60	0,5	48,21	43,88	27,54	50,62	43,60
	75	0,4	48,82	43,88	27,40	50,22	42,83

Die erwähnte Abweichung fällt bei höheren Spannungen weniger ins Gewicht. Bei kleineren Funkenpotentialen aber ist sie so beträchtlich, dass für diese die Paschen'sche Beziehung nicht aufrecht erhalten werden kann.

§ 8. *Die specifische elektrische Festigkeit eines Gases bezüglich der Luft.* Im § 51 des ersten Buches über Elektricität und Magnetismus definirt Maxwell die elektrische Festigkeit (electric strength) eines Gases als den Maximalbetrag der elektromotorischen Kraft, welche in ihm wirken kann, ohne dass Entladung erfolgt.

Die Einführung dieses Begriffes hat aber, wie J. J. Thomson in § 46 seinen Recent Researches in Electricity and Magnetism bemerkt, nur Wert, wenn die elektrische Festigkeit eine ganz bestimmte charakteristische Eigenschaft eines Gases ist. Dies schien bisher nicht der Fall zu sein.

Maxwell nimmt als Maass für die elektrische Festigkeit eines Gases von gegebenem Druck die Grösse der elektrischen Kraft, welche im Augenblick der Entladung im Felde herrscht, er setzt sie also proportional dem Quotienten  $V/\delta$  aus Funkenpotential  $V$  und Schlagweite  $\delta$ . Doch ist dieser Quotient für die einzelnen Gase keine charakteristische Grösse. Er nimmt bei allen Gasen mit abnehmender Funkenstrecke erst langsam, dann sehr schnell zu und erreicht für sehr kleine Funkenstrecken ausserordentlich grosse Werte. Baille und Paschen gehen anders vor. Sie nehmen das Funkenpotential selbst als Maass für die elektrische Festigkeit der durchschlagenen Gas- schicht und nennen das Verhältnis dieser Spannung zu denjenigen, welche unter übrigens gleichen Bedingungen den Funken in Luft erzeugt, die specifische elektrische Festigkeit. Die so definirte specifische elektrische Festigkeit ist für die einzelnen Gase ebenfalls nicht charakteristisch. Es zeigt sich, dass sie mit abnehmender Funkenstrecke für Wasserstoff wie für Kohlensäure wächst. Für letzteres Gas ist sie bei grösseren Funkenstrecken kleiner als 1, bei kleineren Funkenstrecken wird sie grösser als 1. Man ersieht dies auch aus meinen Tabellen für die Funkenpotentiale in § 15, sowie aus den Curven in Fig. 1, welche das Funkenpotential  $V$  bei constantem Druck  $P$  als Funktion der Schlagweite  $\delta$  geben. Es schneiden sich dort die Curven, die das Potential in Luft bez. Kohlensäure darstellen.

Vom Druck ist diese sogenannte specifische elektrische Festigkeit ebenfalls abhängig. Sie nimmt für Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit wachsendem Druck ab.

Eine für die verschiedenen Gase wirklich charakteristische Grösse erhält man folgenderweise. Betrachtet man die Curven, welche die Abhängigkeit des Potentiales  $V$  von der Funkenstrecke  $\delta$  bei constantem Druck  $P$  darstellen (Fig. 1) so sieht man, dass dieselben nicht auf den Nullpunkt hinzielen. Das bedeutet: Macht man die Gasschicht zwischen den Elektroden unendlich dünn ( $\delta = 0$ ), wodurch ihr Widerstand gegen die Entladung verschwindend klein wird, so ist noch eine endliche Spannung zum Funkenübergang erforderlich. Es muss also beim Uebergang der Elektricität von der Elektrode ins Gas oder vom Gas in die Elektrode ein unendlicher Widerstand zu überwinden sein.

Hiermit steht in Einklang, was J. J. Thomson<sup>1)</sup> über Versuche von Peace berichtet. Peace fand nämlich, dass er in Luft keinen Funken hervorrufen konnte, so nahe er die Elektroden bringen mochte, oder wie er den Druck auch änderte, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden kleiner als etwa 300 Volt war.

Es sei um  $A$  die Potentialdifferenz, welche in einem beliebigen Gase  $G$  von bestimmtem Zustand einen Funken von angegebener Länge hervorbringt. Alsdann kann man sich das gesamte Funkenpotential  $A$  aus zwei Theilen bestehend denken, sodass

$$(1) \quad A = a + \alpha.$$

Ein Teil der Spannung,  $\alpha$ , dient zur Ueberwindung des Uebergangswiderstandes zwischen Metall und Gas. Der Rest,  $a$ , wird zur Durchbrechung der Gasschicht aufgewandt, und dieser allein kann ein Maass für die elektrische Festigkeit der Gasschicht liefern.

Die Potentialdifferenz, welche unter übrigens gleichen Verhältnissen den Funken in Luft erzeugt, nennen wir  $B$ . Dann können wir setzen:

$$(2) \quad B = b + \beta.$$

Hier ist  $b$  ein Maass für die Festigkeit der durchbrochenen Luftsicht. Der Quotient

$$(3) \quad \frac{a}{b} = k$$

1) J. J. Thomson, Rec. Res. in Electr. and Magn. § 65.

giebt also die specifische elektrische Festigkeit der Gasschicht  $G$  in Bezug auf Luft und kann auf folgende Weise aus den Beobachtungen ermittelt werden.

Aus (1), (2) und (3) folgt

$$k = \frac{a}{b} = \frac{A - \alpha}{B - \beta}$$

oder

$$k(B - \beta) = A - \alpha.$$

Der Uebergangswiderstand zwischen Metall und Gas und somit  $\alpha$  und  $\beta$  müssen von der Schlagweite  $\delta$  unabhängig sein. Nehmen wir nun an, dass die specifische elektrische Festigkeit  $k$  ebenfalls von  $\delta$  unabhängig ist, so ergiebt die letzte Gleichung nach  $\delta$  differentiiert:

$$k \frac{d B}{d \delta} = \frac{d A}{d \delta}, \quad k = \frac{d A}{d \delta} : \frac{d B}{d \delta}.$$

Bei der schwachen Krümmung der Curven, welche das Funkenpotential als Function der Schlagweite darstellen, können die Differentiale durch die Differenzen benachbarter Werte ersetzt werden, sodass endlich

$$k = \frac{\frac{A_2 - A_1}{\delta_2 - \delta_1}}{\frac{B_2 - B_1}{\delta_2 - \delta_1}} = \frac{A_2 - A_1}{B_2 - B_1}.$$

**§ 9. Werte der specifischen elektrischen Festigkeit.** Nachstehend ist diese Rechnung für Kohlensäure durchgeführt. Die beiden ersten Tabellen geben für die verschiedenen Schlagweiten  $\delta$  und Gasdrucke  $P$  die Werte der Differenzenquotienten

$$\frac{B_2 - B_1}{\delta_2 - \delta_1}, \quad \frac{A_2 - A_1}{\delta_2 - \delta_1}.$$

Die Werte der specifischen elektrischen Festigkeiten, welche sich ergaben, enthält die dritte Tabelle.

Luft  $\frac{B_2 - B_1}{\delta_2 - \delta_1}$ .

P	$\delta = 0,04$	0,06	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 cm
75	130,5	128,5	126,5	121,2	112,4	102,4	93,6	
65	114	112	111	106,1	98,9	91,2	84	
55	101	100	98	92,1	85,7	78,2	72,1	
45	87,0	83	82	78,5	72,5	65,6	60,2	
35	70,4	67	66	63	58,9	53,3	48,9	
25	52	50,5	50,2	48,5	43,5	40,0	37,2	
15	—	36,5	35	32,3	28	25,9	25,7	
10	—	27	26,5	24,9	20,3	18,9	18,8	
6	—	18	17,5	16,6	14,9	13,3	12,2	
4	—	14	13,5	12,3	11,1	9,8	9,0	
2	—	—	—	—	6,5	5,7	5,2	

Kohlensäure  $\frac{A_2 - A_1}{\delta_2 - \delta_1}$ .

P	$\delta = 0,04$	0,06	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50 cm
75	110,5	109	107	103	98,6	91,8	85,6	
65	103,5	99	98	92,7	85,2	78,9	76,3	
55	89,5	87	86	81,4	75	69,5	66	
45	75,2	73	70	68,4	64	57,8	55,2	
35	64	61	60,5	54,9	52,2	47,2	43,8	
25	47,5	46,5	45	43,4	39,3	36,4	34	
15	—	33	31,5	28,7	25,1	23,8	23,4	
10	—	24,5	24	22,5	18,5	17,4	17	
6	—	—	—	14,4	13,3	11,8	11,1	
4	—	—	—	10,9	10,1	8,9	8,2	

Spezifische elektrische Festigkeit  $k$  in Kohlensäure.

P	$\delta = 0,04$	0,06	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50 cm
75	0,846	0,848	0,846	0,850	0,876	0,896	0,914	
65	0,908	0,884	0,883	0,874	0,861	0,865	0,908	
55	0,886	0,870	0,878	0,883	0,875	0,888	0,915	
45	0,865	0,880	0,854	0,871	0,883	0,881	0,917	
35	0,909	0,910	0,910	0,872	0,886	0,886	0,896	
25	0,913	0,920	0,896	0,886	0,908	0,910	0,914	
15	—	0,904	0,900	0,888	0,896	0,920	0,909	
10	—	0,907	0,906	0,902	0,910	0,920	0,903	
6	—	—	—	0,866	0,892	0,886	0,910	
4	—	—	—	0,886	0,901	0,908	0,911	

Die letzte Tabelle zeigt, dass unsere Annahme in Betreff der specifischen elektrischen Festigkeit berechtigt war.  $k$  ist keine Function der Schlagweite. Es ergiebt sich aber ausserdem, dass  $k$  auch vom Druck des Gases unabhängig ist. Die gleiche Rechnung wurde mit gleichem Erfolg für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff durchgeführt. Bei jedem dieser Gase liegen sämtliche für die verschiedenen Versuchsbedingungen (Druck und Schlagweite) berechneten Werte von  $k$  in unregelmässiger Abweichung um einen bestimmten Mittelwert gruppirt.

Die Abweichungen sind nicht eben unerheblich. Doch ist zu bedenken, dass nicht die beobachteten Funkenpotentiale selbst ( $A_1, A_2, B_1, B_2$ ) zur Berechnung von  $k$  dienen konnten, sondern dass die Differenzen von möglichst nahe aneinander liegenden Werten ( $A_2 - A_1, B_2 - B_1$ ) benutzt wurden. Bei dieser Berechnungsweise werden selbst kleine Fehler in den beobachteten Funkenpotentialen zu erheblichen Schwankungen in den aus ihnen berechneten Werten von  $k$  führen.

Die Grösse  $k$  ist also von den Versuchsbedingungen (Druck und Schlagweite) unabhängig, nur von der Natur des Gases abhängig und charakterisiert dessen Verhalten gegen die disruptive Entladung.

Wolf fand, dass der Quotient  $A/B$  mit wachsendem Druck von 1 Atm. an abnimmt und sich einem constanten Grenzwert nähert (Schlagweite 0,1 cm). Dieser Grenzwert würde unserem  $k$  gleich sein, wenn mit wachsendem Drucke die Uebergangswiderstände  $\alpha$  und  $\beta$  in Gleichung (4) mehr und mehr gegen die Gaswiderstände  $a$  und  $b$  zurücktreten.

Die folgende Tabelle enthält die von Wolf gefundenen Grenzwerte neben meinen in der bezeichneten Weise erhaltenen Werten von  $k$ :

Specifische elektrische Festigkeit.

	Orgler	Wolf
Wasserstoff	0,563	0,61
Kohlensäure	0,888	0,96
Sauerstoff	0,888	0,90
Luft	1,000	1,00
Stickstoff	1,050	1,13

Wolf's Werte sind ziemlich viel grösser als die meinigen. Doch lag der Druck bei meinen Versuchen zwischen 4 cm und

1 Atm., bei Wolf zwischen 1 Atm. und 4 bis 9 Atm. und es ist die Frage, ob die elektrische Festigkeit bis zu so hohem Druck von diesem unabhängig ist.

§ 10. *Die spezifische elektrische Festigkeit eines Gases, bezogen auf einen Normaldruck.* In derselben Weise kann die spezifische elektrische Festigkeit  $f$  eines Gases beim Druck  $p$ , bezogen auf seine elektrische Festigkeit, bei einem Normaldruck — 75 cm — gefunden werden. Es sei nämlich, wie oben,

$$M = m + \mu, \quad N = n + \nu,$$

wo  $M$  das Funkenpotential beim beliebigen Druck  $p$ ,  $N$  das gleicher Schlagweite im gleichen Gase entsprechende Funkenpotential beim Normaldruck 75 cm ist,  $m$  und  $n$  die Spannungen sind, die zur Ueberwindung der elektrischen Festigkeit der Gasschicht nötig sind,  $\mu$  und  $\nu$  diejenigen, die zur Ueberwindung des Uebergangswiderstandes dienen.

Daraus wie oben

$$f = \frac{dM}{d\delta} : \frac{dN}{d\delta}.$$

Nunmehr lässt sich  $f$  für die einzelnen Gase aus den Tabellen für die Differenzenquotienten berechnen. *Daraus, dass die spezifische elektrische Festigkeit der Gase vom Druck unabhängig ist, folgt unmittelbar, dass für den gleichen Druck die Grösse  $f$  in allen Gasen den gleichen Wert haben muss.* In der That ergab sich aus meinen Rechnungen, dass die gleichen Drucken entsprechenden Werte von  $f$  in allen Gasen nahezu um denselben Mittelwert schwanken. Ich führe hier die Mittelwerte der für die verschiedenen Drucke  $p$  erhaltenen Werte von  $f$  an.

$P = 75$	$65$	$55$	$45$	$35$	$25$	$15$	$10$	$6$	$4$	$2$
$f = 1$	0,885	0,770	0,651	0,527	0,400	0,271	0,204	0,134	0,102	0,056

Fig. 2 (vgl. p. 174) stellt diese Abhängigkeit graphisch dar.

Wir können aus der Curve direct entnehmen, wie gross die elektrische Festigkeit eines Gases für einen beliebigen Druck ist, bezogen auf die elektrische Festigkeit dieses Gases beim Druck 75 cm als Einheit.

Die Curve verläuft, wie wir sehen, für Drucke über 15 cm ziemlich gradlinig; bei kleineren Drucken krümmt sie sich so, dass sie von oben gesehen convex wird, und zielt auf den Nullpunkt zu.

§ 11. *Der Uebergangswiderstand.* Auf Grund der hier gegebenen experimentellen Daten kann man nicht den Gesamtwiderstand  $A$  in den Gaswiderstand  $a$  und den Uebergangswiderstand  $\alpha$  zerlegen. Doch lassen sich einige Schlüsse bezüglich des letzteren ziehen. So muss in Kohlensäure der Uebergangswiderstand grösser sein als in Luft, da für kleine Schlagweiten und kleine Drucke in dem elektrisch weniger festen Gase Kohlensäure höhere Spannungen zur Entladung erforderlich sind als in Luft.

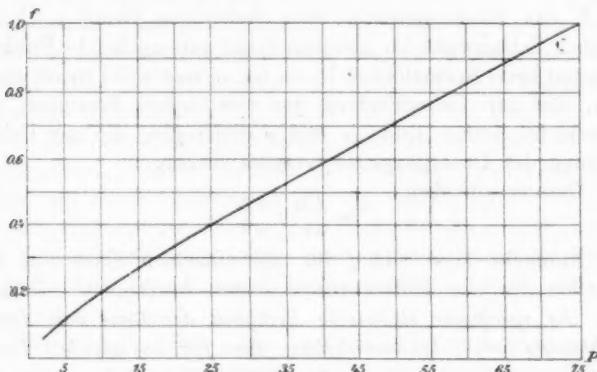


Fig. 2.

In Sauerstoff scheint der Uebergangswiderstand ungefähr dieselben Werte zu besitzen wie in Luft.

Da Elektroden aus Zink und solche aus Eisen in Luft und in Kohlensäure bei allen untersuchten Drucken die gleichen Funkenpotentiale ergaben wie die Messingkugeln, so muss man annehmen, dass das Material der Elektroden auf den Uebergangswiderstand von keinem Einfluss ist.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Professor Dr. Warburg für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben, ebenso dem Assistenten am hiesigen physikalischen Institut, Hrn. Dr. Kaufmann, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 12. October 1899.)

8. *Ueber neuere Untersuchungen der magnetischen Susceptibilität; von Joh. Koenigsberger.*

Hr. St. Meyer<sup>1)</sup> hat neuerdings zahlreiche sorgfältige Beobachtungen über die magnetische Susceptibilität schwach para- und diamagnetischer Körper veröffentlicht, und hat Folgerungen daraus gezogen, von denen ich diejenigen besprechen möchte, welche mit den von mir<sup>2)</sup> in einer Untersuchung des gleichen Gegenstandes erhaltenen nicht übereinstimmen und von allgemeinerem Interesse sind. In erster Linie ist das wohl die Frage, ob Verbindungen zweier diamagnetischer Elemente paramagnetisch sein können. Hr. St. Meyer hat, wie auch ich, gefunden, dass Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kuperbromid etc. paramagnetisch sind. Da er aber für  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_3P_2$  Diamagnetismus beobachtete, so glaubte er, dass das erstere Resultat von Verunreinigungen (durch stark magnetische Substanzen) herrührt. Hierbei ist aber übersehen, dass diese drei Verbindungen Oxydulverbindungen sind; G. Wiedemann<sup>3)</sup> hat in einer eingehenden Untersuchung, wobei die Kupferoxydul- in die Kupferoxydverbindung verwandelt wurde, bewiesen, dass die ersten diamagnetisch, die letzteren paramagnetisch sind; der Einfluss von Verunreinigungen war auf die Art ausgeschlossen. Auch bei dem von mir benutzten Kupfersulfat und Kupferchlorid können solche<sup>4)</sup> das magnetische Verhalten nicht beeinflusst haben. Demnach ist die Behauptung richtig, dass Verbindungen zweier *diamagnetischer* Elemente *paramagnetisch* sein können.

Von Interesse ist ferner die Frage, ob die Susceptibilität von schwach paramagnetischen eisenfreien Substanzen von der Feldstärke abhängig ist.

1) St. Meyer, Wied. Ann. **67**. p. 707. 1899; **68**. p. 325. 1899; **69**. p. 286. 1899.

2) Joh. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**. p. 698. 1898.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**. p. 1. 1865; **135**. p. 177. 1868.

4) Joh. Koenigsberger, l. c. p. 717.

Hr. St. Meyer<sup>1)</sup>) hat bei einigen Körpern eine solche Abhängigkeit für Feldstärken von 6000—10000 nicht gefunden, ich habe sie für Feldstärken von 1800—2200 beobachtet können. Hr. St. Meyer hat indes die wasserfreien Salze, bei denen jenes Verhalten besonders ausgesprochen ist, nicht untersucht. Für andere Substanzen, die nur eine geringe Änderung zeigen, ist eine Nullmethode, welche eine relative Änderung von  $\frac{1}{10}$  Proc. sicher erkennen lässt, besonders geeignet.

Was die Beobachtungen an den Elementen anbetrifft, so sind natürlich alle auf grösseren Diamagnetismus hinweisenden Werte von Hrn. St. Meyer den von den anderen Beobachtern und mir gefundenen Werten vorzuziehen, so insbesondere für Kohle, Cadmium, Zirkon. Dagegen glaube ich aus demselben Grunde, dass Titandioxyd diamagnetisch ist; dies muss wegen der Frage nach der Eigenfarbe jener Substanz<sup>2)</sup> betont werden. Merkwürdig ist, dass das Zinn übereinstimmend paramagnetisch gefunden wurde, während es nach dem Zusammenhang zwischen Atommagnetismus und Atomvolumen diamagnetisch sein sollte.

Die Frage nach dem absoluten Wert der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und somit aller anderen Substanzen muss wohl noch als offen betrachtet werden, da die Resultate der einzelnen Beobachter so sehr voneinander abweichen.<sup>3)</sup>

Zu den bisher an festen Körpern erhaltenen Werten der Suszeptibilität stimmen sehr wenig die von Metalldrähten, wie sie von Hrn. Howard<sup>4)</sup>, Hrn. Seckelson<sup>5)</sup> u. a. nach der auf feste Körper angewandten Steighöhenmethode von Hrn. Quincke gefunden wurden.

Darnach wurde eine starke Abhängigkeit von der Feldstärke und ein verschiedenes Verhalten  $\perp$  und  $\parallel$  zu den Kraftlinien beobachtet. Letzteres namentlich weist darauf hin, dass

1) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 236. 1899.

2) K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tschermak's miner. Mitth. 1899.

3) J. Du Bois, Wied. Ann. 65. p. 39. 1898.

4) G. Howard, Tagblatt d. 62. Vers. dt. Naturforscher 1889.

5) E. Seckelson, Wied. Ann. 67. p. 37. 1899; vgl. auch Litteraturzusammenstellung daselbst.

der Grund möglicherweise in der Art des untersuchten Materials zu suchen ist. Versuche von Tyndall und Knoblauch<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass gespannter Kautschuk, gepresstes Glas, Holz, Elfenbein eine starke Verschiedenheit der Susceptibilität nach verschiedenen Richtungen aufweisen. Da die Drähte zum Teil gezogen, zum Teil einen wahrscheinlich orientirten elektrolytischen Niederschlag<sup>2)</sup> (die Stromlinien verliefen radial zum Draht) trugen, so wäre das abnorme Verhalten und auch die Abhängigkeit von der Feldstärke erklärlich. Jedenfalls dürften die Constanten für solche Materialien andere sein wie für gegossene Platten oder Stäbe.

1) O. Knoblauch u. J. Tyndall, *Pogg. Ann.* 79. p. 233. 1849.  
80. p. 481. 1850.

2) E. Beetz, *Pogg. Ann.* 79. p. 82. 1849.

(Eingegangen 21. November 1899.)

**9. Molekulare Susceptibilität  
paramagnetischer Salze der Eisengruppe;  
von O. Liebknecht und A. P. Wills.<sup>1)</sup>**

Gustav Wiedemann hat zuerst grundlegende magnetoochemische Untersuchungen über das Verhalten der paramagnetischen Salze der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und des chemisch freilich verschieden gearteten Kupfers angestellt; er bediente sich dabei einer Torsionsmethode im ungleichförmigen Felde.<sup>2)</sup> Er fand, dass die von ihm als „Molekularmagnetismus“ definirte Grösse für ein mit bestimmter Wertigkeit auftretendes Kation bei gegebener Temperatur *nahezu* unabhängig ist vom Lösungsmittel, von der Concentration und insbesondere von der Natur des Anions; immerhin übertreffen die vorhandenen Unterschiede die Versuchfehler und betragen im allgemeinen 2—3 Proc. Es wurde daher ein Mittelwert gebildet und als „Atommagnetismus“ des betreffenden Kations eingeführt; in etwas willkürlicher Weise wurden hierzu meistens das Chlorid, Nitrat und Sulfat bez. Acetat herangezogen. Die „Atommagnetismen“ der Mangano-, Ferro-, Cobalto- und Nickelosalze sollten sich nun wie  $a + 2b$ ,  $a + \frac{3}{2}b$ ,  $a + b$ ,  $a$  verhalten, wobei  $b = 1,15a$ ; derjenige der Ferrisalze in angesäuert wässriger Lösung übertrifft den für Ferrosalze ermittelten um etwa 15 Proc.

Kürzlich haben die Herren G. Jäger und St. Meyer<sup>3)</sup> ein-

1) Die Hauptergebnisse wurden der Deutsch. Physik. Gesellschaft am 30. Juni 1899 im Auszuge mitgeteilt; die Resultate mehrerer Analysen standen damals noch aus.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**. p. 1. 1865; **135**. p. 177. 1868; Wied. Ann. **5**. p. 45. 1878; P. Plessner, Wied. Ann. **39**. p. 336. 1890; G. Quincke, Wied. Ann. **24**. p. 392. 1885. Vgl. wegen der weiteren Literatur G. Wiedemann, Lehre von der Elektricität 2. Aufl. 3. §§ 1266—1291. 1895. Ferner J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**. p. 698. 1898.

3) G. Jäger und St. Meyer, Wien. Ber. (2) **106**. pp. 594. 623. 1897; **107**. p. 5. 1898.

schlägige Messungen mittels einer Modification der Quincke'schen manometrischen Methode veröffentlicht. Sie ziehen den Schluss, dass die „Atommagnetismen“ von Mn, Fe, Co, Ni sich wie 6 : 5 : 4 : 2 verhalten; diese Proportion stimmt mit der obigen nur überein, wenn  $a = b$  gesetzt wird. Die betreffenden Zahlen sind aus den Chloriden, Sulfaten und Nitraten gewonnen; bei Mn, Co und Ni kann es sich nur um Oxydulsalze mit zweiwertigem Kation handeln; dagegen ist der Wert für Fe als Mittel aus Ferrichlorid, Ferrosulfat und Ferrinitrat berechnet; in ihrer letzten Abhandlung finden die Herren Jäger und Meyer für Ferrochlorid die relative Zahl 3, statt wie oben 5; ferner erhalten sie aus Chromichlorid und Chromisulfat für Cr die Zahl 2,5.

Angesichts dieser Sachlage schienen uns neue Bestimmungen nach einer anderen Methode erwünscht. Wir haben im ganzen 36 Salze jener fünf Metalle der Eisengruppe und des Kupfers quantitativ untersucht. Es wurde grosses Gewicht auf die Beschaffung möglichst reinen Materials gelegt und alle Salze ausgeschieden, bei denen eine rasche Zersetzung der Lösung zu befürchten war. Im allgemeinen haben wir die genügend löslichen Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrates bestimmt; aus dem erwähnten Grunde kamen manche Chrom- und Eisenverbindungen leider nicht in Betracht. Die Genauigkeit unserer Endwerte dürfte zwischen 2 und 5 pro mille schwanken, je nach dem befolgten analytischen Verfahren (vgl. p. 185).

Zur Verwendung gelangte die von Hrn. H. du Bois angegebene Nullmethode der unmagnetischen Lösungen<sup>1)</sup>, welche eine bequeme Handhabung bei Benutzung nur geringer Substanzmengen gestattet; die Genauigkeit der Abgleichung im magnetischen Felde kann fast beliebig gesteigert werden, so dass die Fehlergrenze ausschliesslich durch die nachherige chemische Analyse der Lösung bestimmt ist. Das Verfahren besteht, kurz gesagt, darin, dass man von einer etwas paramagnetischen Lösung ausgeht und diese solange verdünnt, bis die Magnetisirung des Salzes durch das diamagnetische Lösungsmittel gerade compensirt erscheint. Seine Ausführbar-

1) H. du Bois, Wied. Ann. 35. p. 154. 1888; 65. p. 38. 1898.

keit setzt nur voraus, dass Susceptibilität und Löslichkeit des Salzes genügend hohe Werte aufweisen, um mit dem gewählten Lösungsmittel überhaupt eine paramagnetische Lösung liefern zu können. Zuweilen versagt daher das Verfahren, indem es z. B. nicht gelingt, paramagnetische wässrige Lösungen von Natrium-, geschweige von Kaliumchromat oder

Bichromat, sowie von Kalium- oder Calciumpermanganat zu gewinnen. Diese eigentlich constituirten Salze sind bekanntlich nur schwach paramagnetisch; weit stärker erwies sich das analog constituirte trockene Kaliumferrat ( $K_2FeO_4$ ); die paramagnetische alkalische Lösung zerstzte sich indessen so rasch, dass wir auf eine quantitative Bestimmung verzichteten.

Als Kriterium für die Unmagnetisirbarkeit der Lösung diente das Verhalten ihres Meniscus in einem äquatorial ins Feld hineinragenden Quet'schen<sup>1)</sup> Capillarrohre  $t$

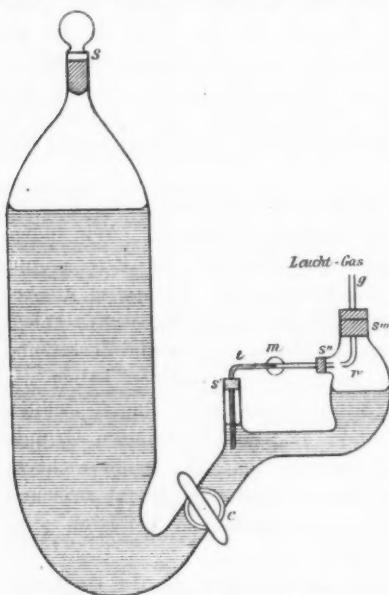


Fig. 1. —  $1/4$  der nat. Grösse.

toreal ins Feld hineinragenden Quet'schen<sup>1)</sup> Capillarrohre  $t$  (Fig. 1). Das grosse Verdünnungsgefäß hatte etwa 600 ccm Inhalt; es war durch einen Glasstopfen  $s$  verschliessbar und konnte durch einen Glashahn  $c$  von den übrigen Gefässsteilen getrennt werden; letztere waren so geformt, dass frische Capillarrohre jederzeit bequem eingeführt und mittels der Gummistopfen  $s'$  und  $s''$  befestigt werden konnten. Der den Meniscus begrenzende Capillarraum, sowie der Raum  $r$  konnte durch das

1) Quet, Compt. rend. 38. p. 562. 1854; E. Verdet, Oeuvres 1. p. 199.

Glasrohr  $g$  mit gewaschenem, feuchtem Leuchtgase gefüllt werden.<sup>1)</sup>

Dieser Mischapparat war an einem geeigneten Stativ befestigt und um eine zur Bildebene senkrechte Horizontalaxe drehbar. Es konnte dadurch einmal mittels einer Justierschraube die Neigung des Capillarrohres genau regulirt werden; andererseits aber durch heftiges Bewegen des Apparates um seine Axe ein gründliches Schütteln und Mischen der Lösung bewirkt werden. Bei  $m$  ist die abgestutzte Stirnfläche eines der Kegelpolschuhe des benutzten Ringelektromagnets abgebildet.

Bei einiger Uebung gelingt es in recht kurzer Zeit eine wässerige Lösung bis auf etwa ein Tausendstel unmagnetisch zu machen, derart, dass bei Erregung des Elektromagnets keine merkliche Kuppenverschiebung mehr auftritt. Bei jedesmaligem Verdünnen mit destillirtem Wasser wurde selbstverständlich das ganze Mischgefäß durchgespült und geschüttelt, sodass die Lösung an allen Stellen genau die gleiche Concentration aufwies wie bei der Kuppe. Etwaige locale Concentrationsänderungen infolge magnetischer Einflüsse dürften kaum Zeit zu ihrer Ausbildung gehabt haben; ein solcher Effect ist zwar theoretisch errechnet, aber bisher experimentell nicht sicher nachgewiesen worden.<sup>2)</sup> Falls die Capillare nur um Bruchteile eines Grades gegen die Horizontale geneigt ist, gelingt es in einem Felde von 40000 C.G.S. eine noch vorhandene differentielle Susceptibilität nachzuweisen, welche ein Hunderttausendstel derjenigen des Wassers nicht übertrifft. Wegen der oben erwähnten Fehlgrenze der Analyse wäre indessen das Erstreben einer derartigen Genauigkeit ebenso illusorisch wie zeitraubend,

1) Die Susceptibilität des Leuchtgases wurde vernachlässigt; soweit bekannt, beträgt sie bei Atmosphärendruck weniger als ein Tausendstel derjenigen des Wassers; vergl. M. Faraday, *Exp. Res.* 3. p. 502. 1855; G. Quincke, *Wied. Ann.* 34. p. 445. 1888; A. Toepler u. R. Hennig, *Wied. Ann.* 34. p. 796. 1888. — Ein absolut unmagnetisches Gas kann man nach Art der unmagnetischen Lösungen durch Mischen von wenig Sauerstoff mit einem diamagnetischen Gase darstellen; vgl. du Bois, *I. c.* p. 167; selbstverständlich ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, dass in conventionell üblicher Weise die Permeabilität des Vacuums als Einheit gilt.

2) Vergl. die Literatur bei G. Wiedemann, *Elektricität*, 2. Aufl. 3. § 1205. 1895.

sodass in der Regel bei viel geringerer Empfindlichkeit operirt wurde.

Die Beschaffung und Reinigung der Capillaren machte anfangs Schwierigkeiten. Schliesslich wurden möglichst frische, unter Wasser aufbewahrte Capillarröhren aus Thüringer Glas benutzt<sup>1)</sup>, bei denen die Benetzung und Beweglichkeit der Flüssigkeitskuppen befriedigend waren. Ein Einfluss der lichten Weite des verwendeten Capillarrohres auf die Concentration der darin abgeglichenen unmagnetischen Lösung war nicht nachweisbar. Es bildet dies, wie leicht zu ersehen, einen indirekten Beweis dafür, dass die Capillaritätsconstanten *unmagnetischer* Lösungen im Felde völlig unverändert bleiben.

Diese Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von magnetischen Einflüssen scheint übrigens ganz allgemein stattzufinden. Brunner und Mousson<sup>2)</sup> haben vergeblich nach einer solchen Wirkung gesucht, wobei sie freilich auch den bekannten Quincke'schen Effect der magnetischen Elevation bez. Depression im Felde übersehen zu haben scheinen, den übrigens W. Wertheim<sup>3)</sup> beobachtet haben dürfte. Hr. G. Quincke hat zuerst Tropfversuche mit stark paramagnetischen Mangan- und Eisenlösungen vorgenommen<sup>4)</sup>; er fand das Tropfengewicht in einem gleichförmigen Felde durchaus unveränderlich und schliesst daraus auf die Constanze der Oberflächenspannung solcher Lösungen. Hingegen „in einem Felde von veränderlicher magnetischer Kraft zwischen kegelförmigen Magnetpolen wurden die Tropfen bei Manganchlorid, wie bei Ferrichlorid, grösser oder kleiner beim Erregen des Magnetismus, je nachdem sie sich unter oder über der kürzesten Kraftlinie bildeten“.

Behufs näherer Untersuchung dieser Erscheinungen haben wir einen Apparat (Fig. 2) construirt, mittels dessen die Tropfenbildung unter beliebigem Druck und in verschiedenem Tempo an

1) Vgl. P. Volkmann, Wied. Ann. **66**. p. 194. 1898.

2) C. Brunner u. A. Mousson, Pogg. Ann. **79**. p. 141. 1850.

3) W. Wertheim, Compt. rend. **44**. p. 1022. 1857; Pogg. Ann. **102**. p. 595. 1857.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 586. 1877; Wied. Ann. **24**. p. 375. 1885. Vgl. auch Durchflussbeobachtungen bei H. Dufour, Lum. Electr. **23**. p. 337. 1887; sowie G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67**. p. 711. 1899.

der Rohrmündung  $n$  von ca. 1 mm lichter Weite stattfinden konnte; und zwar entweder im gleichförmigen Felde von etwa 18000 C.G.S. zwischen Flachpolen, oder im ungleichförmigen Felde von etwa 40000 C.G.S. zwischen Kegelstutzenpolen  $M$  und  $M'$ ; dabei befand sich die Rohrmündung an der Stelle höchster Feldintensität (d. h. der „kürzesten Kraftlinie“). Das Gefäß  $A$  war mittels des Heberrohrs  $s$  mit dem Reservoir  $B$  in Verbindung, dessen Flüssigkeitsniveau regulirbar war. Der Raum  $rr$  konnte durch den Hahn  $c$  mit der Pumpe verbunden werden; der in dieser Weise regulirbare Druck wurde am Manometer  $m$  abgelesen. Mit diesem Apparate wurde eine Anzahl Versuche angestellt, die im Folgenden kurz zusammengestellt sein mögen:

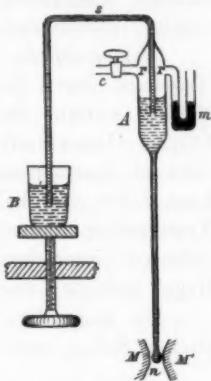


Fig. 2.

1/6 der nat. Grösse.

*Paramagnetische* Lösungen zeigen im gleichförmigen Felde ein beschleunigtes Tropftempo, indem die elektromagnetische Zugkraft auf die Flüssigkeitssäule abwärts wirkt; wird durch Druckverringerung das ursprüngliche Tempo angenähert wieder hergestellt<sup>1)</sup>, so erleidet das Tropfengewicht keine Änderung. Hingegen beobachteten wir eine Vergrösserung desselben im ungleichförmigen Felde; es wird dann die Gestalt des Tropfens verändert und es hängt von der besonderen Feldverteilung ab, in welchem Sinne und in welcher Weise das geschieht. Diese Versuche bestätigen demnach die Quincke'schen Ergebnisse und Schlüsse.

*Diamagnetisches* Wasser zeigt im gleichförmigen Felde ein verzögertes Tropftempo, indem die elektromagnetische Kraft aufwärts gerichtet ist, daher dem hydrostatischen Drucke entgegenwirkt; unter Umständen konnte das Tröpfeln durch Erregung des Feldes ganz zum Stehen gebracht werden. Wurde durch Druckvermehrung das ursprüngliche Tempo wieder her-

1) Es musste dies deshalb geschehen, weil ja bekanntlich das Tempo an sich unter gewöhnlichen Umständen schon einen geringen secundären Einfluss auf das Tropfengewicht übt.

beigeführt, so erleidet das Tropfengewicht keine Aenderung. Im ungleichförmigen Felde erschien es dagegen bei der benutzten Anordnung verringert, und zwar um so mehr, je weniger gleichförmig das Feld war.

*Unmagnetische* Lösungen werden betreffs der Art des Tröpfchens durch Erregung des Feldes überhaupt nicht beeinflusst, wofern die Tropfen in eine Leuchtgasatmosphäre fallen. Gegen Luft verhalten sie sich naturgemäß wie eine schwach diamagnetische Flüssigkeit. Jenes einfache Kriterium kann daher auch bei der Abgleichung unmagnetischer Lösungen Verwendung finden; an Genauigkeit steht dieses Verfahren indessen hinter dem zuerst beschriebenen und von uns in der Regel befolgten zurück.

Die molecularare Suszeptibilität  $i_m$  des gelösten paramagnetischen Salzes ergiebt sich aus der Gleichung

$$\frac{i_m}{x} = - m \frac{M_w}{M_s},$$

wo  $m$  das Molekulargewicht,  $M_w / M_s$  das Massenverhältnis von Wasser und Salz in der Lösung,  $x$  die specifische Suszeptibilität des Wassers bezeichnet (vgl. weiter unten p. 192). Der Gehalt einer unmagnetischen Lösung ist mit der Temperatur veränderlich; wir haben daher sorgfältig eine normale Zimmertemperatur von  $18^\circ$  eingehalten.<sup>1)</sup> Die derart abgeglichenen unmagnetischen Lösungen sind dann bei höheren (niederen) Temperaturen etwas diamagnetisch (bez. paramagnetisch); indem der Temperaturcoefficient für das Salz stets grösser ist als derjenige für Wasser. Falls letzterer genau bekannt wäre, könnte ersterer für verschiedene Salze mittels der Methode der unmagnetischen Lösungen leicht bestimmt werden.<sup>2)</sup>

Die meisten Salze waren reine 'Kahlbaum'sche oder Merck'sche Präparate, und wurden vielfach vor ihrer Benutzung noch umkristallisiert. Die meisten Fluoride, Bromide und Jodide sind hingegen von dem Einen von uns aus den

1) In Anlehnung an F. Kohlrausch und L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

2) Bei derartigen Messungen sollte jedenfalls eine unmagnetische Atmosphäre die Flüssigkeit begrenzen; die stark ausgesprochene Abhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs bez. der Luft von der Temperatur würde sonst einen erheblichen Fehler bedingen.

reinen Carbonaten gewonnen worden. Die Nickelsalze waren als „kobaltfrei“, die Kobaltverbindungen als „nickelfrei“ von Kahlbaum bezogen worden; der Einfluss chemisch unnachweisbarer gegenseitiger Verunreinigung auf die gefundene molekulare Susceptibilität kann bei diesen Metallen nicht mehr als etwa 5 pro mille betragen. Salzlösungen, die besonders zur Hydrolyse neigen — z. B.  $MnF_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeBr_3$  — wurden in üblicher Weise mit etwas freier Säure versetzt; auf das Resultat war dies ohne merklichen Einfluss, da die Susceptibilität der betreffenden Säuren nur wenig von derjenigen des Wassers abweicht<sup>1)</sup>; das Ferrojodid enthielt etwas freies Jod. Wo eine allmähliche Zersetzung zu befürchten war, wurde die Lösung alsbald nach ihrer Abgleichung im magnetischen Felde analysirt; rasch zersetzbare Lösungen wurden überhaupt nicht untersucht, wie bereits anfangs bemerkt; selbstverständlich wurde Fürsorge getroffen, dass keine Verdunstung oder Concentrationsänderung aus anderen Gründen stattfinden konnte.

Die Gewichtsanalyse erfolgte für die Chromsalze, indem sie mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt wurden. Die Mangalösungen wurden mit phosphorsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak als Superoxyd gefällt und als Manganoxydoxyd gewogen. Die Eisensalze wurden teils titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt, teils wurden auch mit Ammoniak die Hydroxyde gefällt. Schliesslich wurden Kobalt, Nickel und Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen, die beiden ersten in neutraler, mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung, das Kupfer in schwach salpetersäurehaltiger schwefelsaurer Lösung.

Die Gesamtheit unserer quantitativen Ergebnisse ist in Tab. 1 zusammengestellt. Es bedeutet  $q$  die Wertigkeit des Kations in dem betreffenden Salze;  $a$  das Atomgewicht; die Metalle sind nach zunehmendem Atomgewicht geordnet; die Reihenfolge von Kobalt und Nickel ist indessen nach reiflicher Prüfung vertauscht worden. Denn nach dem gesamten

1) J. Koenigsberger, l. c. p. 713; das dort erwähnte diamagnetische Verhalten wässriger Lösungen von Wasserstoffsperoxyd fanden wir auch bei möglichst angereicherter Lösung bestätigt, sodass der paramagnetische Sauerstoff sich auch in dieser Verbindung nicht als solcher zu bethätigen scheint.

Tabelle 1.  
Temperatur: 18°.  $x = -0,75 \cdot 10^{-6}$ .

	Name des Salzes in wässriger Lösung	q	Formel	O = 16,00		$\frac{M_w}{M_s}$	$-\frac{i_m}{x}$	$+\frac{i_m}{x}$
				a	m			
1	Chromisulfat	3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	52,1	392,38	40,73	2.7990	0,00599
2	Chromkaliumalaun	3	$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$	52,1	283,37	29,63	8400	0,00629
3	Chromammoniumalaun	3	$\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_2$	52,1	262,30	30,77	8070	0,00605
4	Chrominitrat	3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	52,1	238,22	35,28	8400	0,00629
5	Manganofluorid	2	$\text{MnF}_2$	55,0	98,00	215,71	20060	0,01504
6	Manganochlorid	2	$\text{MnCl}_2$	55,0	125,90	163,10	20530	0,01540
7	Manganobromid	2	$\text{MnBr}_2$	55,0	214,92	94,63	20340	0,01524
8	Manganojodid	2	$\text{MnJ}_2$	55,0	308,70	65,49	20220	0,01516
9	Manganosulfat	2	$\text{MnSO}_4$	55,0	151,06	183,65	20190	0,01514
10	Manganammoniumsulfat	2	$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	55,0	283,28	71,04	20130	0,01509
11	Manganonitrat	2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$	55,0	179,08	114,37	20480	0,01536
12	Ferrojodid	2	$\text{FeJ}_2$	56,0	309,70	55,18	17090	0,01282
13	Ferrosulfat	2	$\text{FeSO}_4$	56,0	152,06	111,72	16990	0,01272
14	Ferroammoniumsulfat	2	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	56,0	284,28	59,42	16890	0,01288
15	Ferrichlorid	3	$\text{FeCl}_3$	56,0	162,35	111,14	18040	0,01358
16	Ferribromid	3	$\text{FeBr}_3$	56,0	295,88	66,77	19750	0,01482
17	Ferrisulfat	3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	56,0	400,18	101,06	2.20200	0,01515
18	Ferriammoniumalaun	3	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$	56,0	266,20	75,64	20140	0,01510
19	Ferriammoniumoxalat	3	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	56,0	250,08	81,75	20450	0,01533
20	Ferrinitrat	3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	56,0	242,12	74,48	18030	0,01352
21	Cobaltofluorid	2	$\text{CoF}_2$	59,0	97,00	142,60	13830	0,01087
22	Cobaltochlorid	2	$\text{CoCl}_2$	59,0	129,90	108,21	14060	0,01054
23	Cobaltbromid	2	$\text{CoBr}_2$	59,0	218,92	68,13	13820	0,01086
24	Cobaltojodid	2	$\text{CoJ}_2$	59,0	312,70	44,08	13790	0,01034
25	Cobaltosulfat	2	$\text{CoSO}_4$	59,0	155,06	87,65	13590	0,01019
26	Cobaltnitrat	2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	59,0	183,08	76,82	14030	0,01052
27	Nickelofluorid	2	$\text{NiF}_2$	58,7	96,70	61,50	5950	0,00446
28	Nickelochlorid	2	$\text{NiCl}_2$	58,7	129,60	46,02	5960	0,00447
29	Nickelobromid	2	$\text{NiBr}_2$	58,7	218,62	27,00	5900	0,00442
30	Nickelojodid	2	$\text{NiJ}_2$	58,7	312,40	18,62	5820	0,00436
31	Nickelosulfat	2	$\text{NiSO}_4$	58,7	154,76	37,39	5790	0,00435
32	Nickelonitrat	2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	58,7	182,78	32,31	5910	0,00443
33	Cuprichlorid	2	$\text{CuCl}_2$	63,6	134,50	16,83	2200	0,00165
34	Cupribromid	2	$\text{CuBr}_2$	63,6	223,52	9,40	2090	0,00157
35	Cuprisulfat	2	$\text{CuSO}_4$	63,6	159,66	13,72	2190	0,00164
36	Cuprinitat	2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	63,6	187,68	11,54	2170	0,00163

magnetischen Verhalten im metallischen oder amalgamirten, und im gebundenen paramagnetischen Zustande, sowie allen chemischen Eigenschaften nach, steht das Kobalt dem Eisen zweifellos näher als das Nickel.<sup>1)</sup> In der vorletzten Columne ist die nach obiger Gleichung berechnete relative molekulare Suszeptibilität  $i_m/x$  eingetragen; in der letzten Columne findet sich ihr absoluter Wert, unter der provisorischen Annahme  $x = -0,75 \cdot 10^{-6}$ , welche Zahl indessen um mehrere Procante falsch sein kann (vgl. weiter unten p. 194).

Aus den Zahlenreihen der vorstehenden Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die molekulare Suszeptibilität zeigt den bekannten Anstieg von Chrom zu Mangan und Eisen und dann einen allmählichen Abfall bis Kupfer. Sämtliche vier Halogensalze konnten nur beim zweiwertigen Mangan, Kobalt und Nickel in einwandsfreier Weise untersucht werden; es ergiebt sich hier wieder eine regelmässige Zunahme von Fluorid zum Chlorid mit nachfolgender Abnahme bis zum Jodid. Einfache additive oder vielmehr subtractive Beziehungen liegen dabei offenbar nicht vor. Auffallend ist durchweg die nahe Uebereinstimmung der Chloride und Niträte, auch bei den Ferriverbindungen, wo das Bromid, Sulfat und Oxalat bis zu 12 Proc. höhere Werte ergeben; die Ferrosalze zeigen bedeutend geringere Werte, in Uebereinstimmung mit den G. Wiedemann'schen Resultaten. Sonst betragen die Unterschiede einzelner Salze bis zu 5 Proc., sodass die Einführung einer bestimmten „Atomsuszeptibilität“ des Kations uns ohne erhebliche Willkür nicht durchführbar erscheint; dass diese Grösse bei weitem den Haupteinfluss auf den Wert der molekularen Suszeptibilität übt, ist freilich niemals bezweifelt worden. Wir haben die Sulfate sämtlicher 6 Metalle untersucht; diese eignen sich daher zu einem Vergleiche mit früher beobachteten

1) Die Atomgewichte sind der Zusammenstellung der Deutsch. Chem. Gesellsch. (Chem. Ber. 31. p. 2761. 1898; Wied. Beibl. 23. pp. 69 und 315. 1899), entnommen, wobei O = 16,00. — Die Frage nach den Atomgewichten von Kobalt und Nickel bildet übrigens noch den Gegenstand chemischer Discussion; vgl. Cl. Winkler, Zeitsch. anorg. Chem. 17. p. 236. 1898; Th. W. Richards u. G. P. Baxter, l. c. 21. 251 und 22. p. 221. 1899; St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 263, 1899, weist auch bereits auf die Möglichkeit der umgekehrten Reihenfolge hin.

Werten und mit den vorgeschlagenen algebraischen Beziehungen, der in Tab. 2 übersichtlich zusammengestellt ist.

Tabelle 2.

Beobachter:	Cr'''	Mn''	Fe''	Fe'''	Co''	Ni''	Cu''
Liebknecht-Wills exp.	7990	20190	16990	20200	13590	5790	2190
Desgl.: $Ni'' = a$ gesetzt	1,38 a	3,49 a	2,93 a	3,49 a	2,35 a	a	0,38 a
Desgl.: $b = 1,25 a$ "	—	3,50 a	2,88 a	—	2,25 a	a	—
G. Wiedemann exp. $Ni'' = a^1)$	1,34 a	3,29 a	2,74 a	3,26 a	2,26 a	a	—
Jäger-Meyer: $Ni'' = a = b$	—	3 a	2,5 a	—	2 a	a	—

Unsere Werte für die Sulfate von Mn'', Fe'', Co'' und Ni'' lassen sich *näherungsweise* durch die Wiedemann'sche Proportion darstellen, wofern  $b = 1,25 a$ ; indessen sind offenbar nur zwei der letzteren Zahlen unabhängig, da Mn'' und Ni'' zur Bestimmung der Parameter  $a$  und  $b$  dienten; das Gleichstellen von  $a$  und  $b$  ergibt keine Uebereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Uebrigens sind diese, auf Nickel bezogen, überall *grösser* als die Wiedemann'schen, und namentlich als die Jäger-Meyer'schen Werte; die Abweichung würde erklärbar sein, falls die von diesen Beobachtern untersuchten Nickelverbindungen etwas Kobalt enthalten hätten, was sich unserer Beurteilung entzieht.

Hrn. W. Meyerhoffer sind wir für die freundliche Ausführung mehrerer Analysen zu Danke verpflichtet. Die Untersuchungen wurden in dem Laboratorium des Hrn. H. du Bois bez. im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N. ausgeführt.

Berlin, December 1899.

1) Umgerechnet nach der Zusammenstellung bei W. Ostwald, *Stöchiometrie* 2. Aufl. p. 512, Leipzig 1891.

(Eingegangen 18. December 1899.)

10. *Molekulare Susceptibilität  
paramagnetischer Salze seltener Erden;  
von H. du Bois und O. Liebknecht.*

Im Anschluss an die vorläufige auszugsweise Mitteilung über die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde auch der paramagnetische Charakter der Salzlösungen von 5 „seltenen“ Erdmetallen — Yttrium, Cerium, Praseodym, Neodym und Erbium — festgestellt<sup>1)</sup>), während die untersuchten möglichst reinen Schottländer'schen Lanthanverbindungen sich als diamagnetisch erwiesen. Da über die Reinheit des untersuchten Yttriumnitrats Zweifel obwaltete und ferner die Untersuchung des nahe verwandten Samariums, Gadoliniums und Ytterbiums wünschenswert erschien, hat sich dann im August d. J. der Eine von uns mit Hrn. P. T. Cleve in Upsala in Verbindung gesetzt; seinem liebenswürdigen Entgegenkommen verdanken wir es, dass wir nunmehr über Messungen berichten können<sup>2)</sup>, welche mit den neuesten und reinsten bisher dargestellten Präparaten ausgeführt wurden.<sup>3)</sup>

Da die Menge des verfügbaren Materials — in Form von Oxyd, Oxalat oder Sulfat — von der Ordnung eines Grammes war, kam uns die Methode der unmagnetischen Lösungen sehr zu statthen. Wir haben den im Vorhergehenden beschriebenen und p. 180 abgebildeten Mischapparat zu dem vorliegenden Zweck erheblich verkleinert, sodass wir schon mit 2—3 g Lösung operiren konnten. Zur Untersuchung gelangten:

1) O. Liebknecht u. A. P. Wills, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 170. 1899 (30. Juni), insbesondere Tab. II; es wurden damals einige abgeglichene, ziemlich verdünnte unmagnetische Lösungen demonstriert. Die anfängliche dankenswerte Mitarbeit des Hrn. A. P. Wills wurde infolge seiner Rückreise nach Amerika unterbrochen.

2) H. du Bois u. O. Liebknecht, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 236. 1899 (3. Nov., vorläufige Mitteilung).

3) Die einschlägige chemische Literatur ist ziemlich zerstreut; für physikalische Zwecke genügt wohl die Uebersicht bei H. Erdmann, Anorg. Chemie p. 596—605, Braunschweig 1898.

Name	Symbol	Atomgewicht ( $O = 16,00$ )	Reindarsteller
Yttrium	Y	89,0	P. T. Cleve-Uppsala
Cerium	Ce	140,0	Schottländer †
Praseodym	Pr	140,4	C. v. Schéele-Uppsala
Neodym	Nd	143,6	Schottländer †
Samarium	Sa	150	P. T. Cleve-Uppsala
Gadolinium	Gd	156	Benedicks-Uppsala
Erbium	Er	166	P. T. Cleve-Uppsala
Ytterbium	Yb	173	Frl. Cleve-Stockholm

Das Atomgewicht des Gadoliniums ist in der Tabelle der Deutsch. Chem. Gesellsch. nicht angeführt; für Praseodym und Neodym haben wir die von Hrn. v. Schéele bestimmten Atomgewichte annehmen zu sollen geglaubt. Thulium und Holmium sind bislang nur in concentrirten Mutterlaugen vorhanden; von der Untersuchung dieses Materials wurde daher abgesehen. Das Cerium war noch etwas lanthanhaltig, während das Neodym mit etwa 2 Proc. Praseodym verunreinigt war. Im übrigen enthalten wir uns an dieser Stelle der chemisch-kritischen Beurteilung der Reinheit des Materials, sowie der bekanntlich vielfach discutirten Frage, inwiefern einige der angeblichen Elemente Gemische sind.

Behufs analytischer Bestimmung der unmagnetischen Lösungen wurde Cerium, Neodym und Praseodym aus neutraler Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt. Cerium wurde durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in  $\text{CeO}_2$  übergeführt und gewogen. Das in reinem Zustande hellblaue, durch Glühen unveränderliche  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  war durch das beigemengte schwarzbraune  $\text{PrO}_2$  grau gefärbt und musste im Wasserstoffstrom geglüht werden, um  $\text{PrO}_2$  in  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  überzuführen; dabei tritt die hellblaue Farbe wieder hervor, da sie durch das hellgrüne  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nicht mehr verdeckt wird. Praseodymoxalat, das sich beim Glühen zum grössten Teil in  $\text{PrO}_2$  verwandelt, wurde andauernd auf dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht, um  $\text{PrO}_2$  in  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  überzuführen, was jedoch niemals vollständig gelang; die hierdurch entstandenen Analysenfehler sind indessen unbedeutend. Die übrigen Erden wurden mit Ammoniak gefällt und als Sesquioxyde bestimmt.

Die Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnis magnetischer Erscheinungen dürfte zur Zeit in erster Linie von der eingehenderen Erforschung thermomagnetischer und magneto-chemischer Vorgänge zu erwarten sein. Es erscheint daher nicht überflüssig, die dabei in Frage kommenden elementaren rechnerischen Grundlagen an dieser Stelle in möglichst präziser Fassung zum Ausdruck zu bringen. Die früher vielfach übliche Beziehung magnetischer Momente auf die Masseneinheit ist infolge der weit fortgeschrittenen Entwicklung der mathematischen Theorie des Elektromagnetismus grösstenteils verdrängt worden, weil sich in ihrem Rahmen die Beziehung auf die Volumelemente der mathematischen Physik als die einfachere erweist. Der Eine von uns hat bereits früher<sup>1)</sup> ausgeführt, dass man in besonderen Fällen besser thut, zur ursprünglichen Methode zurück zu kehren, indem die Resultate in mancher Hinsicht besser vergleichbar werden, wenn die variable Dichtigkeit eliminiert wird. Da die magnetischen Vorgänge wesentlich molekulare sind, bezieht man sie für stöchiometrische Zwecke bekanntlich sogar noch besser auf molekulare Massen.

Im Folgenden bezeichnet  $m$  Molekulargewicht;  $M$  Masse;  $\mathfrak{M}$  magnetisches Moment;  $\mathfrak{S}$  spezifische Magnetisirung, d. h. Moment pro Masseneinheit;  $\mathfrak{H}$  Feldintensität;  $i$  spezifische Suszeptibilität, definiert durch die Beziehung  $i = \mathfrak{S}/\mathfrak{H}$ .<sup>2)</sup> Die molekulare Suszeptibilität  $i_m$  sei nun definiert durch die Gleichung

$$i_m = m i = \frac{m \mathfrak{S}}{\mathfrak{H}}.$$

Die Indices  $l$ ,  $w$  und  $s$  beziehen sich der Reihe nach auf Lösung, Lösungsmittel und Salz. Wegen des zuerst von G. Wiedemann nachgewiesenen rein additiven Verhaltens der hier in Betracht kommenden Grössen gilt für eine Lösung im gleichförmigen Felde einfach

$$\mathfrak{M}_l = \mathfrak{M}_w + \mathfrak{M}_s.$$

1) H. du Bois, Phil. Mag. (5) **29**. p. 293. 1890.

2) Bezeichnet man wie üblich mit  $D$  die Dichtigkeit, mit  $\mathfrak{J}$  die Magnetisirung und mit  $\chi$  die Suszeptibilität nach der gewöhnlichen Definition, so ist  $\mathfrak{S} = \mathfrak{J}/D$  und  $i = \chi/D$ . Vgl. hierzu J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**. p. 698. 1898 (Anmerkung).

Vom Einfluss der Gestalt, sowie von der damit zusammenhängenden magnetischen Wechselwirkung der einzelnen gleichartigen oder ungleichartigen Volumelemente darf auch bei den am stärksten paramagnetischen Lösungen abgesehen werden, da das Quadrat der Susceptibilität gegen eins völlig vernachlässigbar ist. Insbesondere wird für eine *unmagnetische* Lösung  $\mathfrak{M}_i = 0$ , daher

$$\mathfrak{M}_s = - \mathfrak{M}_w$$

oder

$$\mathfrak{S}_s M_s = - \mathfrak{S}_w M_w.$$

Nach Division durch  $\mathfrak{S}$  ergibt sich

$$(1) \quad \frac{i_s}{i_w} = - \frac{M_w}{M_s}.$$

Und die relative molecularare Susceptibilität  $i_m/i_w$  des Salzes wird schliesslich

$$(2) \quad \frac{i_m}{i_w} = - m \frac{M_w}{M_s},$$

d. h. gleich dem negativen Product aus dem Moleculargewicht in das Massenverhältnis von Lösungsmittel und Salz. Dieser Wert von  $i_m$  gilt nicht nur für die besondere Concentration der unmagnetischen Lösung, sondern ganz allgemein <sup>1)</sup>; ob er auch innerhalb der bei Benutzung unserer Nullmethode erreichbaren bedeutend engeren Fehlern Grenzen vom Lösungsmittel ganz unabhängig ist, wäre erst durch besondere Versuchsreihen zu entscheiden; mit der Temperatur ändert er sich stark.

Der Eine von uns hat schon früher darauf hingewiesen, dass das Verhalten einer unmagnetischen Lösung in Feldern von verschiedener Intensität einen Rückschluss auf die Constanze der Susceptibilität erlaube <sup>2)</sup>, und diese für Felder bis zu 10 000 C.G.S. in der That nachgewiesen.

Wenn die durch  $M_w/M_s$  gemessene Zusammensetzung der unmagnetischen Lösung von der Feldintensität unabhängig ist, so folgt aus Gl. (1) ohne weiteres, dass dies auch für die auf Wasser bezogene specifische Susceptibilität  $i_s/i_w$  zutrifft.

1) Nach den übereinstimmenden Resultaten verschiedener Forscher; vgl. die Literaturzusammenstellung p. 178, insbesondere auch die theoretische thermodynamische Beweisführung bei J. Koenigsberger, l. c. p. 708.

2) H. du Bois, Wied. Ann. 35. p. 155. 1888.

Thatsächlich wurde bei keiner der untersuchten unmagnetischen Lösungen jemals eine derartige Abhängigkeit constatirt, und zwar gilt dies für den ausgedehnten Feldbereich zwischen 2000 und 40 000 C.G.S.-Einheiten. Es darf mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass etwaige Variationen der Susceptibilität des Wassers von denjenigen der verschiedenen Salze nicht ebenfalls genau proportional befolgt werden. *Es folgt daher aus der Constanze der auf Wasser bezogenen Susceptibilität auch diejenige der absoluten Susceptibilität des in Lösung befindlichen Salzes, sowie des Wassers innerhalb des angegebenen Feldbereichs.*

Es ist ferner sehr unwahrscheinlich, dass die Susceptibilität etwa für schwächere Felder variabel wäre.<sup>1)</sup> Die constante Susceptibilität des Wassers tritt nun im Folgenden überall als Hauptfactor auf. Es liegen dafür folgende Bestimmungen vor, welche sämtliche so gut wie möglich auf die Temperatur 18° und gegen das Vacuum umgerechnet sind; die Susceptibilität der Luft bei Atmosphärendruck und 18° wurde dabei zu + 0,023 Millionstel angenommen.<sup>2)</sup>

Tabelle 1.  
Temperatur: 18°. Gegen Vacuum.

1885	G. Quincke (genauester Wert)	$x = -0,797$ Millionstel
1888	H. du Bois	- 0,831 "
1892	S. Henrichsen	- 0,727 "
1895	P. Curie (Mittelwert)	- 0,788 "
1896	J. S. Townsend	- 0,735 "
1898	J. Koenigsberger	- 0,785 "
1899	G. Jäger-St. Meyer (Mittelwert)	- 0,645 "
	Mittelwert	$x = -0,758$ "

Da  $D_{18} = 0,9987$ , wird  $i_w = -0,759$  Millionstel.

1) Vgl. F. Auerbach in Winkelmann's Handbuch der Physik 3. 2. Abt. p. 217. Breslau 1895.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 24. p. 404. 1885; H. du Bois, Wied. Ann. 35. p. 167. 1888; S. Henrichsen, Wied. Ann. 45. p. 53. 1892; P. Curie, Thèse Nr. 840. p. 31. Paris 1895; J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. 60. p. 186. 1896; Beibl. 20. p. 796. 1896; J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66. p. 703, 1898; G. Jäger und St. Meyer, Wied. Ann. 67. pp. 427 u. 707. 1899. (Mittelwert nach 3 Methoden.) — Die älteren Bestimmungen von M. Faraday, E. Béquerel, J. Schuhmeister und der ganz herausfallende Wert Th. Wöhner's sind nicht berücksichtigt.

In Anbetracht der Unsicherheit, welche demnach betreffs der auf magnetochemischem Gebiete fundamentalen Constante  $i_w$  und ihres Temperaturcoefficienten noch herrscht, haben wir sie vorläufig mit  $x$  bezeichnet und die molekulare Suszeptibilität auf sie bezogen; um für jene Zahl wenigstens Näherungswerte zu erhalten, ist dann der provisorische, abgerundete Mittelwert  $x = -0,75 \cdot 10^{-6}$  eingeführt worden. Eine eingehendere Discussion der vorliegenden Werte und weitere Neubestimmungen von  $x$  für Wasser und andere Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen wären sehr erwünscht. Sobald diese mit der Genauigkeit durchgeführt sein werden, mit der die relativen Werte  $i_m/x$  bestimmt sind, wird die Umrechnung der letzteren auf absolute Zahlen stets ohne weiteres erfolgen können.

Tabelle 2.

Temperatur: 18°.

 $x = -0,75 \cdot 10^{-6}$ .

Name des Salzes in wässriger Lösung	q	Formel	O = 16,00		$\frac{M_w}{M_s}$	$-\frac{i_m}{x}$	$+i_m$
			a	m			
Yttriumchlorid	3	YCl <sub>3</sub>	89,0	195,35	1,41	280	0,00021?
{ Ceriumchlorid	3	{ CeCl <sub>3</sub>	140,0	246,35	13,20	3250	0,00243
{ Ceriumbromid	3	{ CeBr <sub>3</sub>	140,0	379,88	8,44	3210	0,00240
Praseodymchlorid	3	PrCl <sub>3</sub>	140,4	246,75	17,72	4370	0,00328
{ Neodymchlorid	3	{ NdCl <sub>3</sub>	143,6	249,95	28,00	7000	0,00525
{ Neodymnitrat	3	{ Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	143,6	329,72	20,98	6920	0,00519
Samariumchlorid	3	SmCl <sub>3</sub>	150	256,35	60,52	15510	0,01164
Gadoliniumchlorid	3	GdCl <sub>3</sub>	156	262,35	130,24	34170	0,02563
Erbiumchlorid	3	ErCl <sub>3</sub>	166	272,35	179,59	48910	0,08668
Ytterbiumchlorid	3	YbCl <sub>3</sub>	173	279,35	33,95	9480	0,00711

Die Versuchsergebnisse sind wieder in Tab. 2 zusammengestellt, welche der Tabelle auf p. 186 ganz ähnlich eingereicht ist. Nach den dort zusammengestellten Resultaten glaubten wir uns hier mit der Bestimmung der Chloride vorläufig begnügen zu können; der Controle halber haben wir nur noch Messungen am Ceriumbromid und Neodymnitrat angestellt, welche gegen die Chloride die gewohnten kleinen Unterschiede aufweisen. Die Werte für Cerium sind wegen der geringen Beimischung diamagnetischen Lanthans etwas zu klein. Diejenigen für Neodym werden wegen der zwei-

procentigen Verunreinigung durch Praseodym um etwa  $\frac{2}{3}$  Proc. zu gering sein, wie sich aus den Zahlen für beide Metalle ergiebt. Beim Yttriumchlorid war die unmagnetische Lösung nahe gesättigt und sehr schwerflüssig; die Bestimmung wurde daher in einem weiteren schwach geknickten Rohre vorgenommen und steht an Genauigkeit hinter den übrigen Messungen zurück.<sup>1)</sup> Es bedarf kaum des Hinweises, dass ein Salz um so stärker paramagnetisch ist, je verdünnter seine unmagnetische Lösung sich erweist. In dieser Beziehung steht das Manganofluorid an erster Stelle.

Aus Tab. 2 gehen die paramagnetischen Constanten der Salze seltener Erden hervor, welche mit denen der Eisengruppe vergleichbar sind; die Verhältnisse  $M_w/M_s$ , die nach Gleichung (1) ein Maass für die specifische Susceptibilität ergeben, betragen z. B. für  $MnCl_2$  und  $FeCl_3$  163 bez. 111, dagegen für  $ErCl_3$  und  $GdCl_3$  179 bez. 130. Infolge der etwa dreifach höheren Atomgewichte der letzteren erscheint ihre molekulare Susceptibilität freilich viel grösser. Umgekehrt wie bei der Eisengruppe fällt hier zuerst der allmähliche Anstieg von Cerium bis Gadolinium und Erbium und das plötzliche Abfallen zum Ytterbium auf; das asymmetrische Maximum erscheint hier gegen grössere Atomgewichte verschoben.

Durch die vorliegende und die vorhergehende Arbeit sind für die zwei wohl ausgeprägten Gruppen von zusammen 13 Metallen, welche verhältnismässig stark paramagnetische Verbindungen liefern, die Eigenschaften der Hauptsalze im wesentlichen klargestellt, trotzdem es immerhin erwünscht wäre, die beschriebene Nullmethode noch auf möglichst viele andere Salze auszudehnen. Das Verhalten mancher anderer Metalle und Salze dieser Gruppen kann erst durch die sorgfältigsten systematischen magnetochemischen Untersuchungen sichergestellt werden; mögliche allgemeinere Folgerungen werden sich dann von selbst ergeben, scheinen uns aber zur Zeit verfrüht. Von den Erdmetallen kämen hierbei wohl nur Titan,

1) Vgl. die Methode der magnetischen Drucklibelle von A. Toepler und R. Hennig, Wied. Ann. 34. p. 790. 1888. Die geringe positive Susceptibilität des Yttriumchlorids dürfte nur durch Verunreinigungen bedingt sein (vgl. p. 198).

Vanadin und vielleicht Thorium in Betracht; von der Eisengruppe Molybdän, Wolfram und Uran.

Bei diesen Metallen ist die Atomsusceptibilität, falls überhaupt positiv, doch so gering, dass nur wenige oder gar keine paramagnetischen Verbindungen existiren. Die Untersuchung der Metalle als solche ist bekanntlich immer recht heikel; die vielen seit Faraday's Zeiten in der Literatur auftauchenden Einzelangaben sind mit grosser Vorsicht zu discutiren.<sup>1)</sup> Die Anwesenheit minimaler Eisenspuren, welche kaum noch durch die Rhodankaliumreaction oder durch Funkenspectra nachweisbar sind, kann unter Umständen die Eigenschaften des Hauptmetalles in einer Weise verdecken, wie sie bei der Untersuchung in gelöstem Zustande cet. par. gar nicht in Frage kommt. Neuere Erfahrungen mit dielektrischen Körpern<sup>2)</sup>, sowie bei der Herstellung von Spulengehängen für Galvanometer mit starkem Magnetfelde haben dies wiederholt bestätigt.

Die merkwürdigen Eigenschaften mancher Legirungen des Eisens mit anderen Metallen — Chrom, Mangan, Nickel, Molybdän, Wolfram u. a. — gewinnen neuerdings erhebliches wissenschaftliches und technisches Interesse. Mehrere der nicht allzu „seltenen“ Erdmetalle bieten nunmehr eine noch grössere Auswahl von fernerer Elementen zur Darstellung von Eisenlegirungen mit vielleicht ganz neuen Eigenschaften. Im übrigen ist die Seltenheit eines Elementes zuweilen nur eine bedingte; sind doch z. B. infolge von Hrn. Auer v. Welsbach's Untersuchungen Thorium und Cerium heute kaum als sehr selten zu betrachten. Hr. Muthmann<sup>3)</sup> hat neuerdings ein Trennungsverfahren für die hier in Betracht kommenden Erden beschrieben, mittels dessen eine leichtere Darstellung und eine bessere Ausbeute erreicht werden dürften.

Bei einiger Uebung ist die Herstellung einer unmagnetischen Lösung eine sehr bequeme und rasch durchführbare

1) Vgl. zu alledem G. Wiedemann, Elektricität 2. Aufl. 3. § 1206. Zu bemerken ist, dass eine einzige *diamagnetische* Bestimmung eines Metalles seine Stellung entscheidet, nicht umgekehrt.

2) W. Duane u. W. Stewart, Wied. Ann. 61. p. 435. 1897; 62. p. 543. 1897.

3) W. Muthmann, Deutsch. chem. Ges., Sitzung vom 9. Oct. 1899.

Operation; wir bedienten uns dabei eines grossen Ringelektromagneten. Indessen ist die hiermit erreichbare Genauigkeit der Abgleichung auf 0,00001  $x$  meistens zwecklos und eine Fehlergrenze von 0,001  $x$  genügend, welche derjenigen der nachfolgenden chemischen Analyse nicht nachsteht. Eine solche lässt sich schon mit schwächeren leichten Elektromagneten (vgl. weiter unten p. 205), oder gar mit geeignet construirten permanenten Ringmagneten erreichen. Wir halten es daher nicht für ausgeschlossen, dass die Bestimmung der molekularen Suszeptibilität sich später für manche chemische Zwecke, z. B. die Beurteilung der Reinheit oder der Concentration einer paramagnetischen Salzlösung praktisch erweisen könnte.<sup>1)</sup>

Anmerkung bei der Correctur:

Hr. K. Ångström<sup>2)</sup> hatte schon vor 20 Jahren die Oxyde  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  magnetisch befunden, während er u. a.  $\text{Be}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  als diamagnetisch bezeichnet. Bei seinen magnetochemischen Untersuchungen hatte G. Wiedemann die molekulare Suszeptibilität seiner offenbar unreinen Ceriumsalze etwa gleich derjenigen der Kupferoxydsalze gefunden, während der von uns ermittelte Wert etwa 50 Proc. grösser erscheint.<sup>3)</sup>

Kürzlich hat Hr. St. Meyer eine grössere Anzahl von Bestimmungen der „Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen“, u. a. auch *trockener* Oxyde und Nitrate seltener Erden, veröffentlicht.<sup>4)</sup> Seine Resultate sind im grossen und

1) Die Anwendung magnetischer Methoden zur Erforschung chemischer Fragen ist bereits von G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 45. 1878 angebahnt worden.

2) Vgl. L. F. Nilson u. O. Petterson, Chem. Ber. 13. p. 1465. 1880; Beibl. 4. p. 635. 1880. Wir haben diese Bestimmungen K. Ångström's bisher leider übersehen, da wir weder im G. Wiedemann'schen noch im Winkelmann'schen Handbuch einen Hinweis darauf fanden.

3) G. Wiedemann, Elektricität 2. Aufl. 3. § 1272; das von diesem Forscher ebenfalls untersuchte Didym ist bekanntlich später durch Auer von Welsbach in Praseodym und Neodym zerlegt worden.

4) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 236. 1899; Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. zu Berlin 1. p. 275. 1899; hierzu Replik von H. du Bois u. O. Liebknecht in der Sitzung vom 19. Januar 1900. Vgl. auch die Ausführungen J. Koenigsberger's, Wied. Ann. 66. p. 698. 1898, über das Verhalten paramagnetischer Verbindungen im trockenen, festen Zustande.

ganzen mit den unsrigen im Einklang; jedoch lässt die quantitative Uebereinstimmung manches zu wünschen übrig; das von uns angewandte Verfahren der Bestimmung auf *nassem* Wege halten wir für erheblich einfacher und zugleich genauer.

In Uebereinstimmung mit Hrn. St. Meyer neigen wir zur Ansicht, dass der Paramagnetismus der Yttriumverbindungen wohl nur von Beimengungen herrühren dürfte. In dem uns von Hrn. P. T. Cleve gütigst zur Verfügung gestellten Yttriumsulfat hatte das Metall ein scheinbares Atomgewicht 89,5; von der allerreinsten Verbindung, der das angegebene Atomgewicht zukommt, war leider zu wenig vorhanden. Setzt man den Unterschied von einer halben Einheit auf Rechnung von Erbium, so wird nach unseren Ergebnissen die gefundene molekulare Susceptibilität des Yttriumchlorids dadurch schon nahezu bedingt. Es ist also auch aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass das Yttrium mit seinem weit geringeren Atomgewicht sich in magnetischer Beziehung anders verhält wie die übrigen seltenen Erdmetalle mit Atomgewichten zwischen 140 und 173.

Den auf p. 190 genannten Chemikern, insbesondere Hrn. P. T. Cleve, sagen wir für die Ueberlassung der kostbaren Präparate unseren besten Dank, ebenso Hrn. Emil Fischer, welcher uns das aus der Sammlung des Hrn. Schottländer stammende Material gütigst zur Verfügung stellte. Den Herren H. Jahn und C. v. Schéele sind wir für manche wertvolle Ratschläge zu Danke verpflichtet.

Berlin, December 1899.

(Eingegangen 18. December 1899.)

### 11. *Halbring-Elektromagnet; von H. du Bois.*

Der in diesen Annalen beschriebene Ringelektromagnet gestattet ein mehrere Millimeter ausgedehntes Feld von rund 40000 C.G.S. zu erzeugen. Bei Benutzung „mikromagnetischer“ Vorrichtungen, deren Dimensionen sich nach zehntel Millimetern bemessen, wurden mittels Zugkraftsbestimmungen die Werte  $\mathfrak{H} = 51600$  und  $\mathfrak{B} = 74200$  C.G.S. gewonnen.<sup>1)</sup> Der Apparat wiegt freilich 270 kg und verbraucht etwa 5 Kilowatt, sodass ein Bedürfnis nach leichteren Elektromagneten mit geringeren elektrischen Ansprüchen nach wie vor besteht; freilich wird man dabei eine gewisse Einbusse von Feldintensität zu erwarten haben.

Das grösste Modell des aus hochpermeablem Stahlguss hergestellten neuen „Halbring-Elektromagnets“<sup>2)</sup> ist in Fig. 1 in  $\frac{1}{10}$  der natürlichen Grösse im Verticalschnitt dargestellt. Die bogenförmigen Schenkel  $S_1$  und  $S_2$  sind auf der mit dem nötigen Zubehör ausgestatteten Grundplatte  $G\ G$  parallel der Axe  $A_1\ A_2$  verschiebbar und auch um die Schrauben  $K_1$  und  $K_2$  drehbar. Die Benutzung auf Laboratoriumstischen ist vorgesehen, wobei sich die Axe  $A_1\ A_2$  etwa 42 cm über der Tischebene befindet, sodass der Apparat leicht in Verbindung mit optischen Instrumenten jeder Art verwendbar ist. Die Grund-

1) H. du Bois, Wied. Ann. 51. p. 537. 1894; E. Taylor Jones, Wied. Ann. 57. p. 273. 1896; vgl. auch G. Wiedemann, Elektricität 2. Aufl. 3. p. 905. 1895. Sir D. Salomons, Phil. Mag. (5) 42. p. 248. 1896, beschreibt einen 650 kg wiegenden Elektromagnet „with a field probably far more powerful than any which had been made before“. Diese Angabe scheint mir indessen mindestens des Erhärtns durch Messungen bedürftig.

2) Eine vorläufige Veröffentlichung über den Halbring findet sich in den Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 99. 1898. Eine eingehendere illustrierte Beschreibung erfolgt in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19. p. 357. 1899; vgl. auch P. Weiss, Ecl. électr. 15. p. 481. 18

platte enthält mehrere Hohlfutter, in die sich verschiedenartige Träger nach Bedarf einsetzen lassen. Auf der Querschiene  $Q$  kann z. B. ein Universalschlitten montirt werden. Ferner ist ein Galgen vorgesehen, an welchem magnetooptische und magnetochemische Hülfsapparate, sowie Gehänge für dia- und paramagnetische Versuche und dergl. befestigt werden. Jeder Schenkel wiegt mit den zugehörigen vier Spulen ca. 60 kg, die Grundplatte ca. 40 kg. Bei der Bewickelung wurde im allgemeinen ein niedriges Gleichstrompotential von höchstens 72 Volt vorgesehen, wie es z. B. eine Batterie von 36 Accu-

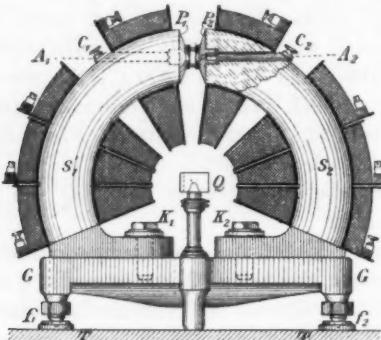


Fig. 1. —  $\frac{1}{10}$  der nat. Grösse.

mulatoren, und viele ältere in Laboratorien aufgestellte Dynamos erzeugen. Die acht sectorförmigen Spulen bedecken insgesamt  $8 \times 22,5^\circ = 180^\circ$  des Umfanges und haben hintereinander 3,6 Ohm Widerstand, sodass bei obiger elektromotorischer Kraft der Strom höchstens 20 Amp. beträgt. Die gesamte Windungszahl ist 2500, sodass dieser Stromstärke eine magnetomotorische Kraft von 50000 Ampèrewindungen oder 62800 C.G.S.-Einheiten entspricht; dabei ist die Leistung  $20 \times 72 = 1440$  Watt oder etwa zwei Pferdestärken. Der Selbstinductionscoefficient beträgt an der steilsten Stelle der Inductionscurve etwa 180 Henry, die Relaxationsdauer 50"; die Unterbrechung oder Commutirung des Stromes sollte daher nur mittels Kohlenausschalters oder Kurzschlussunterbrechern erfolgen.

Als Polschuhe sind zunächst die üblichen Flachpole und Tellerpole vorgesehen, die mittels Bajonettzapfen an die

Schenkelstirnflächen befestigt werden können; auch können passende rohe Stahlgussstücke beigegeben und zur Herstellung von Polschuhen für besondere Zwecke verwendet werden. Alle Polschuhe können, falls erwünscht, centrale Bohrungen beliebigen Durchmessers bez. Profils — z. B. desjenigen eines Schlitzes — erhalten, die bei Nichtbenutzung mit passenden Eisenkernen zu verschliessen sind. Am meisten kommen die conischen Polschuhe in Betracht; es sind deren zunächst zwei,  $P_1$  und  $P_2$ , vorgesehen, welche den Eisenquerschnitt auf ein Viertel zusammenschnüren (Durchmesser der Stützflächen 40 mm); der halbe Oeffnungswinkel beträgt hier  $63,5^\circ$ . In dem von den derart verjüngten Polstirnflächen begrenzten „Intrapolarraume“ lassen sich nun verschieden angeordnete Zwischenpolstücke anbringen, die sich dem jeweilig ins Auge gefassten Zwecke anpassen. Derartige Vorrichtungen lassen sich wohl auch in jedem Laboratorium aus 40 mm starkem, gutem, weichen Rundeisen zweckentsprechend herstellen. Für die Untersuchung des Halbringes mittels Wismutspirale wurde beispielsweise ein besonderes Zwischenpolstück benutzt; die Spiralen erhalten füglich einen Durchmesser von nicht unter 5 mm, wobei sich ein Widerstand von der Ordnung 10 Ohm erzielen lässt. Dementsprechend wurde als Durchmesser der die Spirale einschliessenden Kegelstutzflächen 6 mm, als Abstand 1 mm gewählt; eine Kegelfläche vom halben Oeffnungswinkel  $60,5^\circ$  vermittelte den Uebergang zu den Basisflächen von 40 mm Durchmesser; Rothgussringe und passende Verbindungsstücke halten die Eisenteile in der richtigen Lage fest.

Die rechnerische Behandlung des Apparates bietet ein Beispiel für die Anwendung der Hopkinson'schen Theorie auf nahezu gesättigte magnetische Kreise.<sup>1)</sup> Die erwähnte Theorie liefert bekanntlich die Beziehung zwischen dem erstrebten Wert des Inductionsflusses und der dazu aufzuwendenden gesamten magnetomotorischen Kraft. Für letztere ergeben sich folgende Teilbeträge, berechnet für Kegelpolschuh vom halben Winkel  $63,5^\circ$  und magnetisiert bis zur Induction 20000 C.G.S.; die Inductionskurve des benutzten Stahlgusses war mittels einer magnetischen Waage bestimmt worden.

1) Vgl. H. du Bois, Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-vereinigung 7. p. 90. 1898.

Teil des magnetischen Kreises	Querschnitt qem	Induction C.G.S.	M.M.-Kraft	
			C.G.S.	Amp.-W.
1. Interferricum	—	—	40000	31900
2. Kegelpolschuhe und an- grenzende Schenkelteile	50	20000	2500	2000
2. Schenkel	57,5	17000	4000	3200
1. Grundplatte	—	ca. 15000	500	400
Insgesamt Ampèrewindungen			37500	
Daher bei 2500 Windungen Ampère				15

Wie ersichtlich beansprucht das Interferricum 85 Proc. der magnetomotorischen Kraft; in ihre Berechnung geht der magnetische Widerstand des eigentlich gestalteten Luftzwischenraumes ein, der sich zwar nicht genau ermitteln lässt,

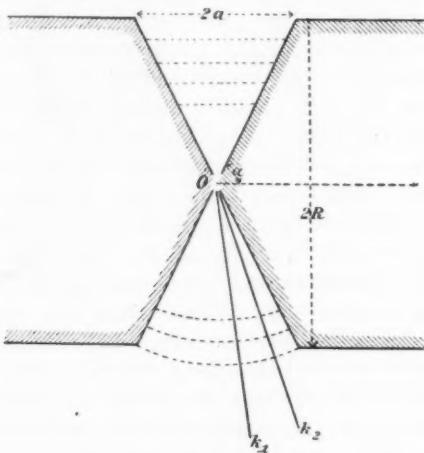


Fig. 2.

für den man aber einen unteren und einen oberen Grenzwert<sup>1)</sup> finden kann.

Da die Permeabilität der Polschuhe selbst bei der höchsten Sättigung noch von der Ordnung 100 ist, werden die Kraftlinien infolge des tangentialen Brechungsgesetzes sehr nahe

1) Vgl. hierzu die Näherungsmethoden für die Berechnung elektrischer Widerstände bei Maxwell, Treatise 2. Ed. 1. § 306. 1881.

senkrecht aus Stahlguss in Luft austreten; bei den Polkegelflächen wird die Abweichung von der Normalen kaum  $1/4$  Grad betragen; folglich sind jene nahezu Aquipotentialflächen. Von der von den Mantelflächen ausgehenden Streuung ist hier abgesehen; die dem Punkte  $O$  unendlich benachbarten Flächenelemente sind ferner ausser Betracht gelassen, da sich in praxi eine unendlich scharfe Kegelspitze überhaupt nicht herstellen lässt. Man erhält nun einen *unteren* Grenzwert des Widerstandes, wenn man unendlich permeable dünne Schichten in geeigneter Weise angebracht denkt, die alsdann ebenfalls Aquipotentialflächen darstellen; es seien hierzu Hülfskegelflächen gewählt, wie  $k_1$  und  $k_2$  in der unteren Hälfte der Fig. 2; die Kraftlinien müssen diese Flächen orthogonal durchsetzen und sind daher Kreisbögen. Für diese Anordnung erhält man als untere Widerstandsgrenze den Ausdruck

$$(1) \quad 2 \int_{\alpha}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\gamma}{R \cosec \alpha} = \frac{-\sin \alpha \log \frac{\alpha}{2}}{\pi R} < X.$$

$\int_{\sin \gamma}^{\frac{\pi}{2}} 2 \pi dr$

Es bezeichnet  $\gamma$  den variablen halben Kegelwinkel der Hülfsflächen,  $\alpha$  den constanten halben Polkegelwinkel,  $R$  den Radius der Basisflächen,  $X$  den magnetischen Widerstand.

Könnte man andererseits die Sättigung noch weiter treiben, sodass sich die Permeabilität der Einheit näherte, so würde sich das Bild der oberen Hälfte der Fig. 2 ergeben, wobei sämtliche Kraftlinien parallel der Axe verlaufen. Dasselbe Resultat könnte man durch Anbringung völlig impermeabler cylindrischer Scheidewände erzwingen; hieraus ergiebt sich dann als *obere* Widerstandsgrenze der Ausdruck

$$(2) \quad \frac{\cot \alpha}{\pi R} > X.$$

Für den angegebenen Winkel  $\alpha = 63,5^\circ = \arctg 2$  wird

$$\frac{0,43}{\pi R} < X < \frac{0,50}{\pi R}.$$

Vorsichtshalber ist für die Berechnung der obere Grenzwert eingesetzt; es entspricht diesem der Luftwiderstand zwischen

Flachpolen, deren Abstand die Hälfte der grössten Entfernung  $2a$  der Kegelpole beträgt; hierbei ist von Streuung abgesehen.

Bei Benutzung von Kegelstutzen ergibt sich theoretisch für den Wert der Feldintensität  $\mathfrak{H}$  in der Mitte

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{B} \sin^2 \alpha \cos \alpha \log \frac{R}{r} + \mathfrak{B} \left\{ 1 + \frac{r}{d} - \sqrt{1 + \frac{r^2}{d^2}} \right\} \cdot ^1)$$

Das erste Glied bezieht sich auf die beiden Kegelflächen, das zweite auf die kleinen abgestützten Stirnflächen. Es bedeutet  $r$  den Radius der Stützflächen,  $d$  deren Abstand. Setzt man hierfür die thatsächlichen Werte ein, also  $\mathfrak{B} = 20000$  C.G.S.,  $\alpha = 60,5^\circ$ ,  $R = 40$  mm,  $r = 3$  mm,  $d = 1$  mm, so erhält man

$$\mathfrak{H} = 19200 + 16800 = 36000 \text{ C.G.S.}$$

Die Prüfung des Halbring-Elektromagnets erfolgte mittels einer kleinen Wismutspirale, deren Temperatur sorgfältig zwischen  $17,5^\circ$  und  $18,5^\circ$  gehalten wurde. Die mit der Brücke bestimmten relativen Widerstände  $R/R_0$  gestatten sofort die entsprechende Feldintensität aus der bis 39000 C.G.S. reichenden Henderson'schen Normalcurve für  $18^\circ$  zu entnehmen.<sup>2)</sup> In nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse übersichtlich zusammengestellt, und zwar für Hinter- ( $H: 3,6$  Ohm) bez. Nebeneinanderschaltung ( $N: 0,9$  Ohm) der beiden Schenkelwickelungen.

Verbrauchte Leistung Watt	Schenkel $H$		Schenkel $N$		$\frac{R}{R_0}$ bei $18^\circ$	$\mathfrak{H}$ C.G.S.
	E.M.K. Volt	Strom Amp.	E.M.K. Volt	Strom Amp.		
0	0	0	0	0	1,00	0
3,6	3,6	1	1,8	2	2,09	ca. 20000
14,4	7,2	2	3,6	4	2,45	ca. 26000
90	18	5	9	10	2,82	31800
360	36	10	18	20	3,00	34800
810	54	15	27	30	3,09	35800
1440	72	20	36	40	3,15	36700

Der mit einem Erregerstrom von 15 Amp., d. h. 37500 Ampèrewindungen erzeugte Feldwert stimmt zufällig überraschend gut mit dem oben berechneten überein; jedenfalls

1) Vgl. H. du Bois, Magnetische Kreise, p. 287. Berlin 1894.

2) J. B. Henderson, Wied. Ann. 53. p. 912. 1894.

ist die Vorherberechnung der Wirkung verschieden gestalteter Zwischenpolstücke mittels der angeführten Gleichungen eine zuverlässige.

Mit einem Strome von 20 Amp. kommt man noch etwas weiter; der Hauptnutzen solcher „Reserveampèrewindungen“ ergiebt sich aber, wenn man das Interferricum zu verlängern genötigt ist. Will man z. B. den Versuchsräum für thermomagnetische Zwecke isoliren, so sind zunächst die vier Trennungsflächen zwischen den einzelnen Teilstücken möglichst wärme- undurchlässig zu machen, was am besten durch etwa millimeterdicke Hornscheiben geschieht. In dieser Weise gelingt es, kryomagnetische Versuche in siedender Luft auszuführen; eine Wismutspirale erfährt dabei z. B. in einem Felde von 37500 C.G.S. eine 230fache Widerstandsvermehrung.<sup>1)</sup>

Die Streuung des Halbringes ist verhältnismässig gering, was für die Benutzung in grösseren Instituten behufs Vermeidung gegenseitiger Störung immerhin erwünscht ist.

Ausser dem im vorigen beschriebenen Modell wird noch ein kleiner, sehr leichter Halbring-Elektromagnet hergestellt, dessen Lineardimensionen die Hälfte betragen — d. h. das Fünffache der Fig. 1. — Für die wesentlichen Bestimmungsstücke sind folgende ungefähre Werte normirt:

Gesamtgewicht	25 kg
Axenhöhe über Tischebene	250 mm
Basisdurchmesser der Polschuhe	40 mm
Maximale Induction	20000 C.G.S.
Gesamtwindungszahl	2000
Gesamtwiderstand	4 Ohm
Selbstinduktionscoefficient } Maximale-	60 Henry
Relaxationsdauer } werte	15 sec
Maximalstrom	8 Amp.
Maximale magnetomotorische Kraft	16000 Amp.-Wind.
Maximale elektromotorische Kraft	32 Volt
Maximale verbrauchte Leistung	256 Watt

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die beiden — gleichmässig bewickelten — Schenkel hintereinander geschaltet sind; durch Parallelschaltung wird die Voltzahl unter Verdoppelung der

1) H. du Bois u. A. P. Wills, Verhandl. d. Deutschen Physikal. Gesellsch. zu Berlin 1. p. 169. 1899.

Stromstärke halbiert; andererseits kann für höhere Voltzahlen die Bewickelung auch mit dünnerem Draht erfolgen.

Für die Beurteilung des Einflusses einer solchen Linearhalbirung ist ein bekannter Satz Lord Kelvin's maassgebend:

„Geometrisch ähnliche Elektromagnete mit Strömen — und daher auch magnetomotorischen Kräften — proportional den Lineardimensionen weisen in entsprechenden Punkten gleiche und gleichgerichtete Magnetisirungs- bez. Inductions-werte auf.“ Der kleine Halbring mit seinen 16000 Ampèrewindungen wird sich daher dem grösseren in allen Punkten gleich verhalten, wofern letzterer von  $2 \times 16000$  Ampèrewindungen erregt wird, was bei dessen 2500 Windungen einem Strome von 12,8 Amp. entspricht. Nach der Tabelle auf p. 204 erzeugt ein solcher ein Feld von rund 35000 C.G.S.; dasselbe leistet der kleine Apparat, wofern er in allen Stücken völlig ähnlich ist, insbesondere die kleinen Kegelstutzflächen ebenfalls linear halbirt sind, daher 3 mm Durchmesser und 0,5 mm Abstand aufweisen. Würde man aber die für die Einsetzung der Wismutspirale angemessenen Dimensionen von 6 und 1 mm beibehalten, so erhielte man ein Feld von rund 30000 C.G.S., also etwa so viel, wie die älteren schweren Elektromagnete zu leisten pflegten.

Die Herstellung der Halbring-Elektromagnete hat die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. übernommen; die Versuche wurden in ihrem Laboratorium ausgeführt, wobei mir Hr. Th. Bruger in dankenswerter Weise zur Seite stand.

Berlin, 4. December 1899.

(Eingegangen 5. December 1899.)

12. *Ueber den zeitlichen Verlauf  
der magnetischen Nachwirkung in Eisenscheiben;  
von Lizzie R. Laird.*

§ 1. Eisen, in ein schwaches Magnetfeld gebracht, nimmt den definitiven Wert des inducirten Magnetismus nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit an. Diese Erscheinung, magnetische Nachwirkung oder magnetische Viscosität genannt, wurde zuerst von Lord Rayleigh, dann von Ewing<sup>1)</sup> und Klemenčič<sup>2)</sup> an Eisendrähten untersucht. Bei diesen Versuchen besteht hinsichtlich des Anfangs- oder Momentanwertes der Magnetisirung ein Zweifel, welcher wegfällt bei einer von Hrn. Martens<sup>3)</sup> benutzten Methode. Derselbe liess horizontale Eisenscheiben im Erdfeld rotiren und fand das magnetische Moment der rotirenden Scheibe innerhalb weiter Grenzen der Rotationsgeschwindigkeit von dieser unabhängig, woraus folgt, dass jenes Moment dem Momentanwert des durch das Erdfeld inducirten Magnetismus entspricht. Die Nachwirkung äussert sich dann in dem Zuwachs, welchen das Moment erfährt, wenn die Scheibe zur Ruhe gebracht wird.

§ 2. Um nach dieser Methode auch das Anwachsen des Moments mit der Zeit zu verfolgen, gebrauchte ich, wie Hr. Martens, ein astatisches System, dessen Nadeln einen Abstand von 15 cm hatten, und brachte die obere Nadel des Systems in die Ebene der Scheibe 5 cm von deren Rand entfernt in südöstlicher oder südwestlicher Richtung an eine Stelle, an welcher das Scheibenfeld senkrecht zum Erdfeld steht. Die Wirkung der Scheibe auf die untere Nadel kann hierbei vernachlässigt werden. Zunächst maass ich, wie Hr. Martens, die Ablenkung, welche 1. die ruhende, 2. die rotirende Scheibe dem System

1) Vgl. J. A. Ewing, *Magnet. Induction* p. 120. 1892.

2) I. Klemenčič, *Wied. Ann.* **62**. p. 68. 1897; **63**. p. 61. 1897; *Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien* **106**. IIa. Oct. 1897.

3) F. Martens, *Berl. Dissert.* 1896. Gekürzt *Wied. Ann.* **60**. p. 75. 1897.

erteilte. Im zweiten Fall wurde die Scheibe durch Drehung in ihrer Ebene um ihren Mittelpunkt in 25 äquidistante Stellungen gebracht und das Mittel aus den erhaltenen 25 Ablenkungswerten genommen. Aus diesen Versuchen ergibt sich

$$(1) \quad \frac{J_0}{J_\infty} = \delta$$

wo  $J_0$  und  $J_\infty$  bez. den Anfangs- und den Endwert der Intensität der Magnetisirung bedeuten.

Für die zu den folgenden Versuchen benutzte, zweimal ausgeglühte, 0,062 cm dicke, 4,5 cm im Durchmesser haltende Scheibe aus Walzeisen ergab sich

$$\delta = 0,872.$$

§ 3. Alsdann wurde die Ablenkung des Systems bei rotirender Scheibe durch einen kleinen Hülfsmagneten compensirt, die Scheibe zur Ruhe gebracht und das Wandern der Gleichgewichtslage des Systems mit der Zeit verfolgt. Dieses Wandern erfolgte so schnell, dass eine photographische Registrirmethode benutzt werden musste. Das Licht einer Nernst'schen Lampe wurde durch eine Linse auf einem horizontalen, mit einem Secundenpendel verbundenen Spalt concentrirt, passirte alsdann eine zweite Linse und brachte, nachdem es von dem Magnetometerspiegel reflectirt worden war, auf einer mit Bromsilberpapier bedeckten Myographontrommel mit horizontaler Drehungsaxe ein horizontales Spaltbild hervor. Schwingt das Pendel, so entsteht auf der rotirenden Trommel eine Reihe von horizontalen Spaltbildern, welche, wenn der Spiegel ruht, auf einer verticalen Linie, wenn er schwingt, auf einer Curve liegen, und zwar entstehen die Spaltbilder nacheinander zu Zeiten, welche um 1 Secunde auseinander liegen. Zur Ausmessung der Curve diente eine gleichzeitig mit dieser entstehende verticale Spaltbilderreihe (Leitlinie), welche von dem Magnetometerfenster herrührt. Man macht eine solche Aufnahme 1. während der Nachwirkungsperiode, 2. nach Beendigung derselben, im letzteren Fall, nachdem man dem Magnetometersystem eine beliebige Ablenkung erteilt hat, und besitzt dann alle Daten, um den zeitlichen Verlauf der Nachwirkung zu berechnen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 für die erwähnte Scheibe verzeichnet.  $z$  bedeutet den Abstand des der Zeit  $t$  entsprechenden Spaltbildes von der Leitlinie.

## Versuch 1.

$t$	$z$	$f(t)$	$t$	$z$	$f(t)$
1	4,5	14,3	14	93,3	39,3
2	19	23,2	15	97,4	39,4
3	43,2	25,5	16	99,2	38,9
4	68	29,6	17	98,2	39,5
5	88	31,4	18	96	39,9
6	98,2	33,6	19	94	38,9
7	99,2	34,8	20	92	40,3
8	93,5	35,2	21	92	40,3
9	85,7	37,2	22	93,5	39,7
10	81	36,3	23	95	40,9
11	79,5	37,7	24	97	41,1
12	82,2	38,8	25	98,9	40,5
13	88	38,0			

## Versuch 2.

$t$	$z$	$f(\infty)$	$t$	$z$	$f(\infty)$
1	41,5	—	8	104	38,5
2	49	39,0	9	92	39,8
3	70,8	39,1	10	84	39,7
4	95,4	39,0	11	82	39,5
5	113	39,1	12	85	38,9
6	119	39,0	13	90,1	39,6
7	114	40,7	14	95,5	39,2

## § 4. Die Rechnung wird folgendermaassen ausgeführt.

Es ist

$$(2) \quad z = \Theta_0 + \Theta,$$

wo  $\Theta_0$  eine Constante,  $\Theta$  die in gewissem Maasse gemessene Elongation des Systems zur Zeit  $t$  bedeutet. Sei nun  $X$  das ganze Directionsmoment, welches bei rotirender Scheibe auf das System wirkt und das nach dem Vorhergehenden in den Meridian fällt,  $F(t)$  das von der Nachwirkung herrührende Moment, welches senkrecht zum Meridian steht,  $J$  das Träg-

heitsmoment des Systems,  $X/J = \mathfrak{X}$ ,  $F(t)/J = f(t)$ , dann ist im ersten Fall

$$\frac{d^2 \Theta}{dt^2} + 2\beta \frac{d\Theta}{dt} + \mathfrak{X} \sin \Theta = f(t) \cos \Theta,$$

oder wenn  $\Theta$  sehr klein

$$(3) \quad \frac{d^2 \Theta}{dt^2} + 2\beta \frac{d\Theta}{dt} + \mathfrak{X} \Theta = f(t),$$

im zweiten Fall

$$(4) \quad \frac{d^2 \Theta}{dt^2} + 2\beta \frac{d\Theta}{dt} + \mathfrak{X} \Theta = f(\infty).$$

Aus dem zweiten Versuch findet man mittels (4)  $2\beta$  und  $\mathfrak{X}$ , alsdann aus dem ersten  $f(t)$ . Da nämlich die ganze Schwingungsdauer des Systems 10 sec betrug, so kann man mit hinreichender Annäherung setzen

$$dt = 1 \text{ sec}, 2 \frac{d\Theta}{dt} = \Theta_{t+1} - \Theta_{t-1} = z_{t+1} - z_{t-1},$$

$$\frac{d^2 \Theta}{dt^2} = (\Theta_{t+1} - \Theta_t) - (\Theta_t - \Theta_{t-1}) = (z_{t+1} - z_t) - (z_t - z_{t-1}).$$

So ergibt sich für  $t = 3$  aus dem zweiten Versuch

$$\frac{d^2 \Theta}{dt^2} = 2,8, 2 \frac{d\Theta}{dt} = 46,4,$$

mithin

$$(5) \quad 2,8 + \beta \cdot 46,4 + \mathfrak{X} (70,8 - \Theta_0) = f(\infty).$$

Ebenso für  $t = 4$

$$(5a) \quad -7 + \beta \cdot 42,2 + \mathfrak{X} (95,4 - \Theta_0) = f(\infty).$$

Aus (5) und (5a)

$$(6) \quad 9,8 + \beta \cdot 4,2 - \mathfrak{X} \cdot 24,6 = 0.$$

In derselben Weise erhält man aus den Ergebnissen für  $t = 9 \text{ sec}$  und  $t = 10 \text{ sec}$

$$(6a) \quad 2 + \beta \cdot 10 - \mathfrak{X} \cdot 8 = 0.$$

Aus (6) und (6a)

$$\mathfrak{X} = 0,42, \quad \beta = 0,14.$$

Mit Hülfe dieser Werte von  $\mathfrak{X}$  und  $\beta$  sind die in der Tabelle verzeichneten Werte von  $f(t)$  und  $f(\infty)$  berechnet.

$f(\infty)$  ergiebt sich im zweiten Versuch, wie es sein muss, in den Fehlergrenzen constant,  $f(t)$  erreicht in etwa 14 sec den Wert  $f(\infty)$ . Für  $f(\infty)$  ergiebt sich aus Versuch 2 der Mittelwert 39,3, aus Versuch 1 39,9 (Mittelwert der 12 letzten  $f(t)$ -Werte). Als Mittel aus beiden

$$(7) \quad f(\infty) = 39,6.$$

§ 5. Es ist nun in der Bezeichnung des § 2

$$(8) \quad \frac{f(t)}{f(\infty)} = \frac{J(t) - J_0}{J_\infty - J_0},$$

woraus mit Hülfe von (1)

$$(9) \quad \frac{J_t}{J_\infty} = \delta + (1 - \delta) \cdot \frac{f(t)}{f(\infty)}.$$

Hieraus findet man<sup>1)</sup>, wenn  $\alpha_t$  und  $\alpha_\infty$  die  $J_t$  und  $J_\infty$  entsprechenden Susceptibilitäten sind,

$$(10) \quad \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty} = \frac{\frac{J_t}{J_\infty}}{\left(1 - \frac{J_t}{J_\infty}\right) \cdot N \cdot \alpha_\infty + 1},$$

wo  $N$  der Entmagnetisirungsfactor gleich

$$\frac{\pi^2 \cdot \text{Dicke}}{\text{Durchmesser}} = 0,136.$$

Es muss also auch  $\alpha_\infty$  bestimmt werden. Dazu maass ich die Ablenkungen, welche die in verschiedene Stellungen (§ 2) gebrachte ruhende Scheibe einer *einfachen* Magnetometernadel an einer Stelle erteilte, an welcher das Scheibenfeld  $Y$  senkrecht zur Horizontalcomponente  $H$  ist. Bedeutet  $\alpha$  das Mittel dieser Ablenkungen, dann ist

$$(11) \quad \alpha = \frac{Y}{H}.$$

Nach Hrn. Martens<sup>2)</sup>

$$(12) \quad Y = J \cdot Q,$$

wo  $Q$  von den Dimensionen der Scheibe und der Entfernung  $r$  zwischen dem Mittelpunkte der Scheibe und der Magnetometer-nadel abhängt, nämlich

1) F. F. Martens, Dissert. p. 36.

2) F. F. Martens, Wied. Ann. 60. p. 63. 1897, Gleichungen (1) und (2).

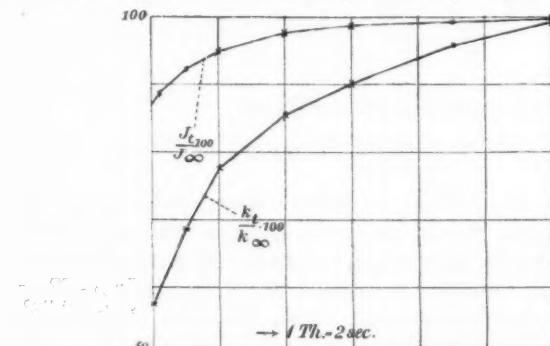
$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = \frac{2\pi \sqrt{1 - \varepsilon^2} \cdot \eta^3 \cdot \sin 2\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \eta^2}}, \\ \cos 2\varphi = \frac{1}{\varepsilon^2 \eta^2} \{-\varepsilon \eta + \sqrt{1 - \varepsilon^2 \eta^2} \arcsin \varepsilon \eta\}, \\ \varepsilon^2 = \frac{a^2 - c^2}{a^2}, \\ \eta = \frac{a}{r}. \end{array} \right.$$

$a$  ist der Halbmesser,  $c$  die halbe Dicke der Scheibe.

Weiter  $J = \alpha (H - NJ)$  oder, wenn für  $H/J$  nach (11) und (12)  $Q/\alpha$  gesetzt wird,

$$(14) \quad \alpha = \frac{1}{\frac{Q}{\alpha} - N}.$$

Das durch den Versuch so gefundene  $\alpha$  ist  $\alpha_\infty$ , welches sich als Mittel aus vier Beobachtungen zu 30,8 ergab.



Die folgende Schlusstabelle enthält die nach (7), (9) und (10) berechneten Werte von  $J_t/J_\infty$  und  $\alpha_t/\alpha_\infty$ .

Scheibe aus Walzeisen, zweimal ausgeglüht.  
Dicke 0,062 cm. Durchmesser 4,5 cm.  $\alpha_\infty = 30,8$ .<sup>1)</sup>

$t$	$J_t : J_\infty$	$\alpha_t : \alpha_\infty$	$t$	$J_t : J_\infty$	$\alpha_t : \alpha_\infty$
0	0,872	0,567	6	0,980	0,904
1	0,918	0,683	9	0,992	0,959
2	0,947	0,775	12	0,997	0,984
4	0,968	0,854	$\infty$	1	1

1) Dieser Wert bezieht sich auf das benutzte Feld, d. h. auf das durch Induction geschwächte Erdfeld ( $H - NJ$ ).

Die Figur giebt  $J_t$  und  $\alpha_t$  in Procenten von  $J_\infty$  und  $\alpha_\infty$  als Function der Zeit.

Eine empirische Formel für den zeitlichen Verlauf von  $J_t$  und  $\alpha_t$  erscheint wertlos, solange nicht die Untersuchung auf Scheiben von verschiedener Dicke und Natur ausgedehnt ist; doch dürfte die Brauchbarkeit der Methode durch das Vorstehende erwiesen sein.

Hrn. Prof. Warburg danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung.

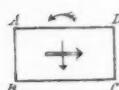
Berlin, Physikal. Institut.

(Eingegangen 18. November 1899.)

---

13. Zur Kenntnis des thermo-  
magnetischen Transversaleffectes im Wismut;  
von E. Yamaguchi.

§ 1. Eine Wismutplatte *ABCD* (Fig. 1) werde von einem Wärmestrom in der Richtung des starken Pfeiles durchsetzt.



Ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Plattenebene laufen, erregt dann in der Plattenebene nach der Entdeckung von v. Ettinghausen und Nernst<sup>1)</sup> eine elektromotorische Kraft, die senkrecht zum Wärmestrom gerichtet ist, und deren Sinn, wie ihn die Entdecker beobachteten (in der Fig. 1 durch den schwachen Pfeil gekennzeichnet), im Wismut durch folgende Regel bestimmt wird. Stellt man sich in die Richtung der magnetischen Kraft so, dass dieselbe vom Fuss nach dem Kopf geht, und blickt in der Richtung des Wärmestromes, so ist die elektromotorische Kraft von links nach rechts gerichtet (die Richtung der dem Feld entsprechenden Solenoidströme ist in der Fig. 1 durch den gefiederten Pfeil gekennzeichnet). Eine elektromotorische Kraft von dieser Richtung soll im Folgenden stets positiv gerechnet werden.

Die geschilderte elektromotorische Kraft wird von v. Ettinghausen und Nernst als thermomagnetischer Transversaleffect bezeichnet. Die elektromotorische Kraft  $q$  zwischen zwei Punkten, welche auf einer zum Wärmestrom senkrechten Linie im Abstand  $\beta$  liegen, ist nach Nernst<sup>2)</sup> annähernd

$$q = -\beta \frac{\partial t}{\partial z} \mathfrak{H} \cdot Q_t.$$

$t$  ist die Temperatur, die positive  $z$ -Axe ist in die Richtung des Wärmestromes gelegt.  $\mathfrak{H}$  ist die Feldstärke,  $Q_t$  eine von

1) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Wied. Ann. 29. p. 343. 1886.

2) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 760. 1887.

der Temperatur abhängige Constante. Doch fand schon Nernst  $Q_t$  von  $\mathfrak{H}$  nicht ganz unabhängig, und Hr. v. Everdingen<sup>1)</sup>, dem man wertvolle Untersuchungen auf diesem Gebiet verdankt, fand für kleine Feldstärken bei gewissen Temperaturen sogar  $Q_t$  negativ. Wir wollen daher  $\mathfrak{H} \cdot Q_t = m$  und

$$q = -\beta \frac{\partial t}{\partial z} \cdot m$$

setzen, wo  $m$  von  $\mathfrak{H}$  und  $t$  abhängt, aber nach Nernst von  $\partial t / \partial z$  jedenfalls in erster Annäherung unabhängig ist. Hr. Lloyd hat im hiesigen Institut einige Versuche über den thermomagnetischen Transversaleffect gemacht. Diese Versuche schienen ihm eine angenäherte Proportionalität der Grösse  $m$  mit der procentischen Widerstandsvermehrung, welche das Wismut im Magnetfeld erfährt, anzudeuten. Hierdurch wurde er veranlasst, den Effect auch bei tiefen Temperaturen unter Anwendung von Kohlensäureschnee und flüssiger Luft zu untersuchen; und in der That zeigte es sich, dass, so wie die Widerstandszunahme im Magnetfeld, so auch die Grösse  $m$  mit abnehmender Temperatur erheblich zunahm. Dieser Sinn der Temperaturvariation von  $m$  wurde bereits von Nernst beobachtet. Auf Veranlassung von Hrn. Warburg habe ich diese Versuche fortgesetzt und erlaube mir, im Folgenden darüber zu berichten.

§ 2. Zu den Versuchen brauchte ich den grossen Elektromagneten der Berliner Akademie, dessen Polflächen von 5 qcm Oberfläche in einem Abstand von 1,7 cm gebraucht wurden. Die Feldstärke maass ich mit Hülfe einer geachten Wismutspirale von Hartmann und Braun, an der Stelle, an welcher bei den Versuchen die Wismutplatten sich befanden. Diese wurden aus einer Lösung von Wismutnitrat nach den Lenard'schen Vorschriften<sup>2)</sup> auf Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen. Ich verwandte drei derartige Platten I, II, III. I und II rührten von Hrn. Lloyd her, III wurde von mir selbst aus einer Lösung, welche 8 g Salz auf 100 ccm Wasser enthielt, in 80 Stunden niedergeschlagen. Als Anode diente

1) A. v. Everdingen, Communications from the Phys. Lab. of Univ. of Leyden, Nr. 42, 1898.

2) Ph. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 638. 1890.

eine sehr reine Wismutstange von Kahlbaum. Hierunter folgen die Dimensionen der Platte in Millimetern.

	Länge	Breite	Dicke
I	50	28	0,65
II	57	27	0,7
III	62	26	0,8—0,9

§ 3. Zunächst untersuchte ich die Widerstandsvermehrung, welche das Magnetfeld in diesen Platten bei Zimmer-temperatur hervorrief. Zu dem Ende wurden an die Längsseiten der Platten Kupferdrähte gelötet, diese in den Kreis eines Stromes von 0,2—0,9 Ampère eingeschaltet, und der Potentialunterschied zwischen zwei Punkten auf der Verbindungs-linie der Kupferdrahtlötlötstellen durch Wismutsonden (§ 4) nach der Compensationsmethode bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Dieser ist bei konstanter Stromstärke dem Widerstand der Platte zwischen den Sonden proportional. Die Resultate sind hierunter verzeichnet.

$$\left( \frac{\Delta W}{W} = \frac{\text{Widerstandsvermehrung im Feld}}{\text{Widerstand im Nullfeld}} \right).$$

Platte I.

Reihe a	$\frac{\mathfrak{H}}{W}$	1400	2950	4800	6300	7350	8770			
	$\frac{\Delta W}{W}$	0,006	0,044	0,093	0,127	0,163	0,207			
Reihe b $t = 18^\circ$	$\frac{\mathfrak{H}}{W}$	1100	2980	3650	4450	5100	6050	6900	7400	8250
	$\frac{\Delta W}{W}$	0,006	0,040	0,061	0,081	0,099	0,121	0,143	0,158	0,180

Platte II.

Reihe a $t = 20^\circ$	$\frac{\mathfrak{H}}{W}$	1100	2400	3950	5900	8170
	$\frac{\Delta W}{W}$	0,011	0,029	0,058	0,112	0,171
Reihe b $t = 20^\circ$	$\frac{\mathfrak{H}}{W}$	1200	2400	4100	6230	8630
	$\frac{\Delta W}{W}$	0,009	0,026	0,065	0,126	0,198

Platte III.

$t = 20,8^\circ$	$\frac{\mathfrak{H}}{W}$	1420	2730	4280	6250	8800
	$\frac{\Delta W}{W}$	0,028	0,085	0,175	0,313	0,457

In Fig. 2 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Die procentische Widerstandsvermehrung durch das Feld ist für Platte III viel grösser, als für Platte I und II, für diese beiden nicht sehr verschieden. Ich verzeichne hierunter die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte von  $\Delta W/W$  für die Feldstärke  $\mathfrak{H} = 7000$  C.G.S.

## Beobachter:

		$\frac{\Delta W}{W}$
Yamaguchi, Platte I und II	$t = 18-20^\circ$	0,15
Lloyd, Platte I und II	$t = 17,5^\circ$	0,159
v. Everdingen <sup>1)</sup>	$t = 20^\circ$	0,175
Fleming und Dewar <sup>2)</sup>	$t = 19^\circ$	0,19
v. Ettinghausen u. Nernst <sup>3)</sup>		0,25
Henderson <sup>4)</sup>	$t = 18^\circ$	0,295
Yamaguchi, Platte III	$t = 20,8^\circ$	0,355

§ 4. Zur Bestimmung von  $m$  muss für die Querlinie, in welcher  $q$  bestimmt wird, auch das Temperaturgefälle und, sofern  $m$  von der Temperatur abhängt, auch diese bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden auf die Längsmittellinie der Platte die Lötstellen von fünf geaichten Thermoelementen Eisen-Constantan in ungefähr gleichem Abstand angelötet. Die von den Thermoelementen angezeigten Temperaturen  $t$  wurden als Ordinaten, die Entfernung  $\lambda$  der Lötstellen von dem einen Längsende der Platte als Abscissen aufgetragen und so Temperatur und Temperaturgefälle graphisch bestimmt, ebenso wie es v. Everdingen gemacht hat.  $m$  berechnete

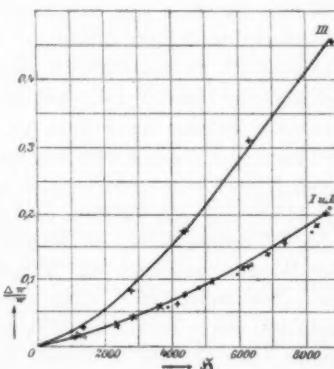


Fig. 2.

1) A. v. Everdingen, Communications from the Phys. Lab. of Univ. of Leyden, Nr. 48. 1899.

2) J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **60**. p. 425. 1896.

3) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33**. p. 474. 1888.

4) J. B. Henderson, Wied. Ann. **53**. p. 912. 1894.

ich, wie frühere Beobachter, unter der Annahme, dass  $t$  nur von  $z$  abhängt, eine dem Betrage nach schwer zu schätzende Ungenauigkeit. Zur Bestimmung von  $q$  wurde die Potentialdifferenz  $V$  zwischen zwei Sonden, welche an zwei Punkte der betreffenden Querlinie im Abstand  $\beta$  angelegt waren, nach der Compensationsmethode gemessen. Da die Sonden nicht genau an eine Isothermallinie angelegt werden konnten, so bestand stets, auch im Nullfeld, eine thermoelektrische Potentialdifferenz zwischen ihnen. Ich suchte diese dadurch zu verkleinern, dass ich als Sonden zwei Wismutstäbchen von 8 cm Länge anwandte, welche aus demselben Bade, aus welchem die Platte stammte, elektrolytisch niedergeschlagen wurden. Einerseits endigten sie in Knöpfchen, welche an der Platte anlagen, andererseits waren sie an Kupferdrähte angelötet, die Löstellen befanden sich in einem Petroleumbad. Die Knöpfchen wurden durch Gummibänder gegen die Platte gedrückt. Doch erfüllte die Vorrichtung ihren Zweck nicht in befriedigender Weise, da stets eine erhebliche Thermokraft übrig blieb. Die beobachtete Potentialdifferenz  $V$  enthielt also außer der gesuchten thermomagnetischen Kraft  $q$  zunächst noch die thermoelektrische Kraft  $T$  zwischen den Sonden. Beide Kräfte hängen von der Stärke des Feldes ab, aber während  $q$  mit der Feldrichtung das Zeichen wechselt, ist  $T$  von ihr unabhängig. Doch enthielt  $V$  noch eine andere elektromotorische Kraft, welche mit der Feldrichtung das Zeichen wechselt. Leduc<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass die Isothermallinien im Magnetfeld gedreht werden und zwar im Wismut entgegen der Richtung der dem Feld entsprechenden Solenoidströme. Also auch wenn die Sonden im Nullfeld auf einer Isothermallinie liegen, findet dies im Feld nicht mehr statt, sodass in diesem eine thermoelektrische Kraft entsteht, deren Zeichen von der Natur der Sonden abhängt und welche sich zu  $q$  algebraisch addirt. Bezeichnet man demnach durch  $U$  die Summe der mit der Feldrichtung das Zeichen wechselnden Kräfte, so ist für die eine Feldrichtung  $V = U + T$ , für die andere  $V = U - T$ , indem das Zeichen von  $U$  nach § 1 bestimmt ist. Das Mittel beider  $V$ -Werte ist  $U$ . Obgleich ich besondere Versuche über die Rotation der Isothermallinien

1) A. Leduc, Compt. rend. 104. p. 1784. 1887.

angestellt habe, ist es doch nicht möglich, den hiervon herührenden Teil von  $U$  abzusondern, da die Thermokraft zwischen den Sonden und der Platte nicht bekannt ist. Es bleibt nichts übrig, als vorläufig  $U = q$  zu setzen, also die Rotation der Isothermallinien zu vernachlässigen.

§ 5. Die umfangreichsten Versuche habe ich mit Platte III gemacht. Diese Platte war an eine Kupferplatte angelötet, welche den Boden eines cylindrischen, oben offenen, seitlich mit Filz umhüllten Metallgefäßes von 3,7 cm Durchmesser, 7,5 cm Länge bildete. In dem Gefäß befand sich flüssige Luft, Kohlensäureschnee mit Alkohol, Eis, oder Wasser, welches durch Einleiten von Dampf im Sieden erhalten wurde. Bei diesen Versuchen wurde die durch das Feld hervorgebrachte Widerstandsvermehrung an der wärmedurchströmten Platte nach § 3 gemessen. Je nachdem der zur Widerstandsmessung dienende Strom  $q$  gleich- oder entgegengerichtet ist, hat man

$$V_1 = q + T + e_1,$$

$$V_2 = q + T - e_2,$$

wo  $e$  gleich Stromstärke mal Widerstand und  $e_1$  und  $e_2$ , wohl wegen des Halleffektes, gewöhnlich um einige Procent verschiedene sind. Es ist

$$\frac{V_1 - V_2}{2} = \frac{e_1 + e_2}{2} = e, \quad \frac{V_1 + V_2}{2} = q + T.$$

Indem man die Feldrichtung umkehrt, findet man auch  $q - T$ , mithin  $q$  und  $T$ , welche mit den direct, ohne Strom gemessenen Werten stets gut übereinstimmen.

In den folgenden die Versuchsergebnisse enthaltenden Tabellen bedeutet  $\lambda$  die Entfernung von dem Boden des Gefäßes, an welchen die Wismutplatte angelötet war.  $\mathfrak{H}$  ist immer die Feldstärke im C.G.S.-System, die elektromotorischen Kräfte sind in Mikrovolt angegeben. Es sind nicht  $q$  und  $T$ , sondern

$$q_1 = \frac{q}{\beta}, \quad T_1 = \frac{T}{\beta}$$

verzeichnet.  $T_1'$  bezieht sich auf das Nullfeld. Es ist also

$$m = \frac{q_1}{-\frac{\partial t}{\partial z}} = \frac{q_1}{\pm \frac{\partial t}{\partial \lambda}}.$$

Am Schluss jeder Nummer sind die zusammengehörigen Werte von  $t$  und  $\lambda$  (in Centimetern) verzeichnet, aus welchen

$t$  und  $\frac{\partial t}{\partial \lambda}$  an der Beobachtungsstelle nach § 4 abgeleitet wurden. Diese Bestimmungen wurden jedesmal vor (a) und nach (b) einer Versuchsreihe gemacht und das Mittel aus beiden Bestimmungen der Berechnung von  $m$  zu Grunde gelegt.  $\beta$  war in Nr. 2 gleich 1,95 cm, sonst immer 1,85 cm. Die zeitliche Reihenfolge der Versuchsreihen ist Nr. 2, 1, 3 und 4.

Nr. 1. Flüssige Luft im Gefäß.

An der Beobachtungsstelle  $\lambda = 0,9$  war  $t = -119^\circ$ ,  $\frac{\partial t}{\partial \lambda} = 48,5$  centig. cm

$\mathfrak{H}$	$\frac{\Delta W}{W}$	$T_1$	$T'_1$	$q_1$	$m$	$m: \frac{\Delta W}{W}$
2650	0,90	— 196	— 225	1224	25	28
4120	1,39	— 246	— 225	1856	38	27
6120	{ 2,21 —	— 181 — 165	— 218 — 280	2659 2615	54,5	24,5
8650	{ 3,88 3,17 2,57	— 137 — 240 — 143	— 218 — 170 — 243	3517 3480 3452	72	24

	$\lambda$	0	0,5	1,5	2,5	3,5 cm
a	$t$	$-170^\circ$	$-142^\circ$	—	$-55^\circ$	—
b	$t$	$-169$	$-135$	—	$-52$	$-25$

$$\text{für } \lambda = 0,9 \text{ aus } a: t = -122 \frac{\partial t}{\partial \lambda} = 50$$

$$\text{für } \lambda = 0,9 \text{ aus } b: t = -116 \frac{\partial t}{\partial \lambda} = 47.$$

Nr. 2. Mischung aus fester Kohlensäure und Alkohol im Gefäß.

An der Beobachtungsstelle  $\lambda = 0,9$  war  $t = -30,5^\circ$ ,  $\frac{\partial t}{\partial \lambda} = 22$  centig. cm

$\mathfrak{H}$	$\frac{\Delta W}{W}$	$T_1$	$T'_1$	$q_1$	$m$	$m: \frac{\Delta W}{W}$
2650	0,22	— 111	— 86	156	7	32
4120	0,39	— 139	— 88	304	14	35
6120	0,64	— 139	— 90	496	23	35
8650	0,92	— 147	— 101 — 113	680	31	34

	$\lambda$	0	0,5	1,5	2,5	$\text{für } \lambda = 0,9$
a	$t$	$-66$	$-42$	$-20$	$-4,1$	$-32 \frac{\partial t}{\partial \lambda} = 21$
b	$t$	$-65$	$-40$	$-17$	$-0,9$	$-29 \frac{\partial t}{\partial \lambda} = 23$

## Nr. 3. Eis im Gefäß.

An der Beobachtungsstelle  $\lambda = 0,9$  war  $t = 10^\circ$ ,  $-\frac{\partial t}{\partial \lambda} = 5 \frac{\text{centig.}}{\text{cm}}$

$\mathfrak{H}$	$\frac{\Delta W}{W}$	$T_1$	$T'_1$	$q_1$	$m$	$m: \frac{\Delta W}{W}$
1293	0,047	— 16	— 16	2,3	0,46	9,8
2650	0,123	— 17	— 16	11,6	2,32	19
4120	0,170	— 16	—	27,5	5,50	32
6120	0,337	— 19	— 12	52,7	10,6	31
8650	0,494	— 23	— 10	75,3	15,1	31
		$\lambda$	0	0,5	1,5	2,5
		$t$	$1,9^\circ$	$7,5^\circ$	$12,8^\circ$	$16,6^\circ$
						$18,1^\circ$

## Nr. 4. Siedendes Wasser im Gefäß.

An der Beobachtungsstelle  $\lambda = 0,9$  war  $t = 62^\circ$ ,  $-\frac{\partial t}{\partial \lambda} = 19 \frac{\text{centig.}}{\text{cm}}$

$\mathfrak{H}$	$\frac{\Delta W}{W}$	$T_1$	$T'_1$	$q_1$	$m$	$m: \frac{\Delta W}{W}$
1293	0,010	— 64	— 64	— 5,6	— 0,30	— 29
2650	0,040	— 56	— 63	— 4,8	— 0,25	— 6
4120	0,096	— 71	— 56	+ 12,3	+ 0,65	+ 6,7
6120	0,103	— 65	— 58	+ 58,6	+ 2,82	+ 27
		$\lambda$	0	0,5	1,5	2,5
		$t$	$93^\circ$	$71^\circ$	$52^\circ$	$41^\circ$
						$34^\circ$

In Fig. 3 (p. 222) sind diese Resultate graphisch dargestellt.

§ 6. Zu diesen Ergebnissen können folgende Bemerkungen gemacht werden.

1. Unter Nr. 1 sind für  $\mathfrak{H} = 8650$  drei Bestimmungen von  $q_1$  gemacht worden, bei welchen die Thermokraft  $T_1$  ziemlich veränderlich war. Da gleichwohl die sich ergebenden Werte von  $q_1$  nur unbeträchtlich voneinander abweichen, so scheint die Thermokraft hinreichend eliminiert zu sein.

2. Es ist auf den hohen Betrag aufmerksam zu machen, bis zu welchem bei tiefen Temperaturen der thermomagnetische Transversaleffect ansteigt. So betrug er nach Nr. 1 bei  $t = -119^\circ$   $\mathfrak{H} = 8650$ ,  $-\partial t/\partial \lambda = 48,5 \text{ 0,0065 Volt}$ ; nach Nr. 4 bei  $t = +62^\circ$   $\mathfrak{H} = 6120$ ,  $-\partial t/\partial \lambda = 19 \text{ nur 0,000099 Volt}$ .

3. Bei höherer Temperatur ( $t = +62^\circ$ , Nr. 4) und in schwachen Feldern ergab die Platte III, ebenso wie die von v. Everdingen benutzte Platte, negative Werte von  $m$ . Ich habe aus den Beobachtungen von v. Everdingen zur Vergleichung mit den meinigen die Grösse  $m$  berechnet. Er beobachtete an drei Punkten  $C, A, B$  seiner Platte, es waren die Temperaturen bei  $C + 28^\circ$ , bei  $A + 34^\circ$ , bei  $B + 50^\circ$ . Er giebt die von mir durch  $q$  bezeichnete Grösse in absolutem Maasse. Daraus findet man  $m$  in Mikrovolt, indem man die Werte für  $C, A, B$  bez. durch

$$\begin{aligned} 8 \times 1,15 \times 100, \\ 14 \times 1,15 \times 100, \\ 28 \times 1,15 \times 100 \end{aligned}$$

dividiert.<sup>1)</sup> So finde ich:

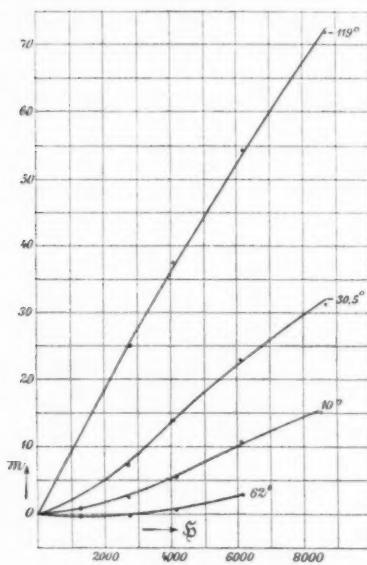


Fig. 3.

$\mathfrak{H}$	$m_C, t = 28^\circ$	$m_A, t = 34^\circ$	$m_B, t = 50^\circ$
1350	- 0,98	- 1,02	- 1,05
2730	- 0,90	- 0,81	- 1,59
4800	+ 0,76	+ 0,84	- 1,31
6100	+ 2,86	+ 2,78	- 0,37

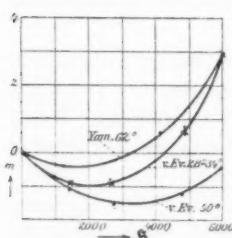


Fig. 4.

Diese Resultate sind Fig. 4 zugleich mit meinen Beobachtungen Nr. 4 bei  $t = 62^\circ$  graphisch dargestellt. Wie man sieht, ist die Anomalie bei mir für  $62^\circ$  viel geringer, als die bei v. Everdingen für  $50^\circ$ . Die Beschaffenheit der Platte scheint hier eine grosse Rolle zu spielen. In der That fand ich bei der Platte II für  $t = 45^\circ$  gar keinen negativen Wert von  $m$ , wie folgende Tabelle zeigt.

1) Vgl. v. Everdingen, Comm. Phys. Lab. Leyden Nr. 42. 1898.

Platte II.  $t = 45^\circ$ ,  $\frac{\partial t}{\partial \lambda} = -17,3$ .

$\mathfrak{H}$	$\frac{\Delta W}{W}$	$m$	$m : \frac{\Delta W}{W}$
2830	0,024	1,2	48
4430	0,045	2,3	51
6650	0,092	4,4	48
9200	0,126	6,6	52

4. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werte von  $m : \Delta W / W$  für Platte III bei den verschiedenen benutzten Feldstärken und Temperaturen.

$\mathfrak{H}$	$m : \frac{\Delta W}{W}$			
	$-119^\circ$	$-30,5^\circ$	$+10^\circ$	$+62^\circ$
1293	—	—	9,8	-29
2650	28	32	19	- 6
4120	27	35	32	+ 6,7
6120	24,5	35	91	+27
8650	24	34	31	—

Bei  $-119^\circ$  und  $-30,5^\circ$  zeigt sich in roher Annäherung jenes Verhältnis von der Feldstärke unabhängig, d. h.  $m$  mit  $\Delta W / W$  proportional, was indessen nicht viel heissen will, da  $m$  auch mit  $\mathfrak{H}$  in nicht viel geringerer Annäherung proportional ist und noch viele andere vom Felde abhängige Phänomene dieselbe Eigenschaft haben. Wenn man aber erwägt, dass  $m$  bei  $-119^\circ$  2—3 mal so gross als bei  $-30,5^\circ$  ist (Nr. 1 u. 2), so fällt auf, wie nahe die Werte  $m : \Delta W / W$  für die beiden Temperaturen aneinander heranrücken. Es gilt dies auch für die Werte bei  $+10^\circ$  und Feldstärken von 4120 ab aufwärts, und es sind die  $m$ -Werte hier noch nicht halb so gross, als bei  $-30,5^\circ$ . Hierbei ist noch folgendes zu bemerken.  $m$  ist der auf die Einheit der Länge und des Temperaturgefälles bezogene thermomagnetische Transversaleffect. Enger als mit dem Temperaturgefälle dürfte dieser mit dem Wärmefluss, dem  $k$ -fachen des Temperaturgefälles zusammenhängen, wo  $k$  das Wärmeleitungsvermögen bedeutet. Daher scheint es rationeller, den auf die Einheit der Länge und des Wärmeflusses bezogenen Effect, d. h. die Grösse  $m / k$  bez.  $m / k : \Delta W / W$  zu be-

trachten. Leider reichen hierzu unsere Kenntnisse vom Wärmeleitungsvermögen des Wismuts nicht hin. Nach Lorenz<sup>1)</sup> ist  $(k_{100}/k_0) = 0,93$ , nach Jäger und Diesselhorst<sup>2)</sup>  $(k_{100}/k_{18}) = 0,83$ .  $k$  nimmt also bei Wismut mit steigender Temperatur ab. Andererseits ist  $k$  im Magnetfeld, dessen Kraftlinien den Wärmestrom rechtwinklig kreuzen, kleiner als im Nullfeld. v. Everdingen<sup>3)</sup> findet  $k$  für  $\mathfrak{H} = 0$  1,058 mal so gross, als für  $\mathfrak{H} = 6000$  bei 20—40°. Der Einfluss des Magnetfeldes steigt mit sinkender Temperatur; man weiss nicht, wie es sich hier mit dem Wärmeleitungsvermögen verhält. Jedenfalls scheint das unter dieser Rubrik Gesagte einen engen Zusammenhang zwischen thermomagnetischem Transversaleffekt und magnetischer Widerstandszunahme im Wismut anzudeuten.

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422. 1881.

2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin Jahrg. 1899. p. 719.

3) E. v. Everdingen, Communications from the Phys. Lab. of Univ. of Leyden Nr. 48. p. 16. 1899.

(Eingegangen 12. October 1899.)

8-  
1)  
2)  
er  
en  
ls  
al  
es  
t,  
lt.  
en  
ct  
n.  
d.  
of